ORSAY
Série
N° 1468

CNRS A.O. 11.243

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Elisabeth VELU-JARIGE

"Etude du comportement critique de ferromagnétiques de Heisenberg faiblement anisotropes"

Soutenue le 23 avril 1975 devant la Commission d'Examen

MM. P. GRIVET Président
P.G. de GENNES
A.R. MIEDEMA
P. PFEUTY
J.P. RENARD

ORSAY
Série
N° 1468

CNRS A.O. 11.243

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Elisabeth VELU-JARIGE

"Etude du comportement critique de ferromagnétiques de Heisenberg faiblement anisotropes"

Soutenue le 23 avril 1975 devant la Commission d'Examen

MM. P. GRIVET Président
P.G. de GENNES
A.R. MIEDEMA
P. PFEUTY
J.P. RENARD

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique Fondamentale de la Faculté des Sciences d'Orsay. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. Grivet qui m'a accueillie dans son laboratoire et m'a donné toutes facilités de travail.

Je remercie Monsieur J.P. Renard qui a dirigé ce travail et n'a pas ménagé ses suggestions ni ses conseils.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Pfeuty avec qui j'ai eu de fructueuses discussions et qui a bien voulu faire partie de mon Jury.

Je suis reconnaissante à MM. P.G. de Gennes et A.R. Miedema d'avoir bien voulu faire partie de mon Jury malgré leurs très nombreuses occupations.

Je remercie évidemment Monsieur B. Lécuyer et Monsieur B. Lesquer qui ont largement contribué à la réalisation technique de mes expériences ainsi que tout le personnel technique de l'Institut.

Je remercie enfin Mme Bareau, Monsieur Polidori et Mme Madec qui ont participé à la réalisation des fascicules.

-:-:-:-:-:-

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544728_0036

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : INTRODUCTION 1

Chapitre 2 : STRUCTURE CRISTALLINE ET PROPRIETES UTILES DES SELS ETUDIES 4

I. Structure cristalline 4

II. Autres propriétés 7

1) Masse molaire 7
2) Densité 7
3) Facteur de Landé 7

Chapitre 3 : THEORIE DU "SCALING", UNIVERSALITE, GROUPE DE RENORMALISATION, CROSS-OVER 10

I. Définitions 10

II. Théorie de Landau 11

III. Hypothèse de "scaling statique" 13

1) Résultats expérimentaux 13
2) Inégalités de Rushbrooke et Griffiths 15
3) Hypothèse d'homogénéité de Widom 16
4) Hypothèse de Kadanoff 17
5) Groupe de renormalisation 18
6) Lois d'échelle, scaling statique 20

IV. Vérification expérimentale - Universalité 21

V. Scaling généralisé - Cross-over 24

1) Généralités 24
2) Cas de l'échange faiblement anisotrope 25

Chapitre 4 : ANISOTROPIE 31

I. Origine de l'anisotropie 31

1) Couplage de Dzyaloshinski-Moriya 32
2) Mécanisme de l'échange pseudo-dipolaire 33
3) Calcul de Jx, Jy, Jz 34

II. Effet de l'anisotropie d'échange sur l'aimantation à basse température 40

1) Anisotropie uniaxiale 40
2) Anisotropie plane 44

III. Effet de l'anisotropie sur la susceptibilité 44

1) Variation de la susceptibilité perpendiculaire avec la température dans le cas d'une anisotropie uniaxiale 44
2) Variation de la susceptibilité perpendiculaire à OK en fonction d'un champ appliqué 47

Chapitre 5 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 52

I. Ensemble cryogénique 52

1) Dewars 52
2) Porte-échantillons 52
3) Thermomètres 54
4) Champs magnétiques 54

II. Mesure et contrôle de la température 54

1) Mesure de résistance 54
2) Bain helium 4 55
3) Bain helium 3 56

III. Résonance magnétique nucléaire 57

1) Fréquences de 0,6 à 20 MHz 57
2) Fréquences de 20 à 45 MHz 57

IV. Susceptibilité 58

1) Appareil 58
2) Méthode de mesure 58
3) Etalonnage 60

V. Aimantation induite 61

1) Principe de la mesure 61
2) Intégrateur 62
3) Autres appareils 63
4) Etalonnage du système 64

Chapitre 6 : MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE 66

I. Généralités 66

1) $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ 68
2) $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ 68
3) $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ 68

II. Variations des susceptibilités parallèles et perpendiculaires en fonction de la température pour $T > 1,5\ T_c$ 69

1) Théorie 70
2) Comparaison avec l'expérience 72

III. Voisinage du point critique 73

IV. Etude des susceptibilités perpendiculaires à basse température 76

1) Variation de la susceptibilité perpendiculaire en champ nul en fonction de la température 76
2) Variation de la susceptibilité perpendiculaire avec le champ appliqué 77

Chapitre 7 : EXPERIENCES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 80

I. Théorie de la RMN de l'hydrogène et des halogènes dans les sels ayant la structure de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ 80

1) RMN des protons d'une molécule d'eau 82
2) RMN des halogènes Cl et Br 84

II. Expériences de RMN dans l'état paramagnétique 85

1) Spectre de RMN des ions Cl(I) et Br(I) 85
2) Spectre de Cl(II) et Br(II) 89
3) Spectre des protons de la molécule d'eau 89

III. Expériences dans l'état ferromagnétique 92

1) Spectre de ^{81}Br(I) et ^{35}Cl(I) 93
2) Spectres de ^{81}Br(II) et ^{35}Cl(II) 94
3) Spectre des protons de la molécule d'eau 96
4) Courbe d'aimantation spontanée 97

Chapitre 8 : MESURES D'AIMANTATION INDUITE 102

I. Méthode expérimentale 102

1) Gamme de l'hélium 4 : $1,2 < T < 4,2$ K 102
2) Gamme de l'hélium 3 : $0,35 < T < 1,2$ K 103

II. Résultats 103

1) Traitement des mesures 103
2) Choix de la température critique 104
3) Résultats 105

Chapitre 9 : DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE 107

I. Anisotropie de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ 107

II. Exposants critiques et lois d'échelle 108

III. Equation d'état de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ 111

IV. Cross-over avec l'anisotropie. Fonction d'échelle de la susceptibilité 112

1) Cross-over dû à l'interaction dipolaire 112
2) Cross-over dû à l'anisotropie d'échange 113

V. Conclusion 117

Chapitre 10 : CONCLUSION 119

Appendice A : EFFET DU CHAMP CRISTALLIN SUR LE NIVEAU FONDAMENTAL DE L'ION Cu A 1

Appendice B : CALCUL DES FREQUENCES DE RESONANCE DANS LE CAS OU H EST PARALLELE A L'UN DES AXES DU GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE B 1

Chapitre 1

INTRODUCTION

Au moment où a commencé cette étude, la théorie des points critiques était en pleine évolution à la suite de l'article de Kadanoff et coll. (1967). Celui-ci donnait une explication semi-phénoménologique des lois de puissance qui caractérisent la façon dont diverses quantités physiques divergent vers l'infini (susceptibilité d'un système magnétique, par exemple) ou convergent vers zéro (aimantation spontanée) quand la température tend vers la température critique (voir chapitre 3). Dans cette nouvelle théorie, les exposants critiques figurant dans ces lois de puissance satisfont des relations simples appelées "lois d'échelle".

De plus, à la vue des exposants critiques expérimentaux et théoriques Kadanoff (1971) énonce l'hypothèse d'universalité. "Tous les problèmes de transitions de phase peuvent être divisés en un petit nombre de classes dépendant de la dimensionalité du système et de la symétrie de l'état ordonné" paramètres auxquels il faut ajouter la portée des interactions. D'après cette hypothèse, les exposants critiques ne dépendent pas de la forme du réseau, ni des détails des interactions, ni de la grandeur du spin pour un système magnétique.

Nous avons voulu vérifier ces différentes hypothèses en mesurant avec précision quelques exposants critiques de corps qui nous paraissaient particulièrement favorables, les sels ayant la structure de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$.

D'après les premiers travaux de Miedema et coll. (1963 et 1965) ces sels isolants présentent une transition para-ferromagnétique à des températures de Curie comprises entre 0,8 et 2 K qu'on obtient dans un bain d'helium 4 ou d'helium 3 pompé. De plus, leur structure (chapitre 2) est particulièrement simple puisque le réseau des cuivres est tétragonal

presque cubique centré (Wyckoff 1965, Chidambaram et coll., 1970). A partir des mesures de chaleur spécifique de Miedema, Wood et Dalton (1966) ont calculé qu'il s'agissait de bons modèles de Heisenberg avec une interaction entre seconds voisins de l'ordre du quart de l'interaction entre premiers voisins. D'autre part, à partir de mesures de résonance électronique, Suzuki et Watanabe (1967) ont mis en évidence un champ d'anisotropie d'environ 200 Oe à T = OK chez $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$. Comme cette petite anisotropie se révèle jouer un rôle important dans le comportement critique, nous lui consacrons le chapitre 4.

Nous avons effectué deux types de mesures sur trois sels de la famille : $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$: $T_c \simeq 1{,}83$ K, $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$: $T_c \simeq 1{,}87$ K et $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$: $T_c \simeq 0{,}89$ K. Les détails expérimentaux sont reportés dans le chapitre 5.

- Les mesures microscopiques utilisent la résonance magnétique nucléaire (RMN). $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ avait déjà été étudié par RMN par Choh et Stager (1971) dans l'intervalle de température 4,2 - 300 K. Des expériences très complètes de RMN ont été faites simultanément et indépendamment des nôtres par Klaassen et coll. (1972 et 1973). C'est pourquoi nous n'entrons pas dans les détails et comparons nos résultats à ceux de Klaassen. Ces expériences nous permettent une mesure relative très précise de l'aimantation spontanée, même au voisinage de la température critique (chapitre 7).

- Les mesures macroscopiques sont les mesures de susceptibilité (chapitre 6) et d'aimantation induite par un champ extérieur (chapitre 8). Des expériences analogues aux nôtres dans les principes, mais incomplètes, surtout en ce qui concerne la susceptibilité perpendiculaire, ont été faites sur $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ par Wielinga et Huiskamp (1969), de Jongh et coll. (1970), Suzuki et Watanabe (1971). En particulier nos mesures de susceptibilité perpendiculaire nous fournissent une bonne estimation de l'anisotropie de spin et les mesures d'aimantation induite nous permettent de déterminer l'équation d'état des bromures étudiés.

Nous obtenons finalement avec une bonne précision les exposants critiques β , γ et δ des trois sels étudiés, relatifs à l'aimantation spontanée, la susceptibilité parallèle et l'aimantation induite, ainsi que l'équation d'état au voisinage de T_c pour les bromures étudiés. Nous discutons tous les résultats expérimentaux relatifs au point critique dans le chapitre 9.

Références

Chidambaram R. Navarro Q.O., Garcia A..(1970) Acta Cryst. B 26, 827.

Choh S.H., Stager C.V. (1971) Can. J. Phys. 49, 144.

De Jongh L.J., Miedema A.R., Wielinga R.F. (1970) Physica 46, 44.

Kadanoff L.P., Götze W., Hamblen D., (1967) Rev. of Mod. Phys. 39, 395.
Kadanoff L.P. (1971) International School of Physics "Enrico Fermi" Course 51, Varenna, Italie, p. 100.

Klaassen T.O., Gevers A., Poulis N.J. (1973) Physica 61, 95.

Miedema A.R., Van Kempen H., Huiskamp W.J. (1963) Physica 29, 1266.
Miedema A.R., Wielinga R.F., Huiskamp W.J. (1965) Physica 31, 1585.

Suzuki H., Watanabe T. (1967) Phys. Lett. 26 A, 103.

Suzuki H., Watanabe T. (1971) J. of Phys. Soc. Japan, 30, 367.

Wielinga R.F., Huiskamp W.J. (1969) Physica 40, 602.

Wood D.W., Dalton N.W. (1966) Proc. Phys. Soc. 87, 755.

Wyckoff R.W.G. (1965) Crystal Structures, vol. 3, p. 617.

Cu $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

K ou (NH_4) ou Rb $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}$

Cl(I) ou Br(I) $\pm$ (uu0) ; $\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}$

Cl(II) ou Br(II) $\pm$ (v v 0) ; $\frac{1}{2}+v, \frac{1}{2}+v, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-v, \frac{1}{2}-v, \frac{1}{2}$

O de H_2O $\pm$ (0 0 w) ; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm w$

TABLEAU 2.1 : Dimensions de la maille et paramètres u, v, w

	a(Å)	c(Å)	u	v	w
$CuK_2Cl_4, 2H_2O$ (Chidambaram et coll, 1970)	7,477	7,935	0,274	0,216	0,248
$Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$ (Wyckoff, 1965)	7,98	8,41	0,278	0,218	0,25

On remarque que le rapport c/a est de l'ordre de 1,05 de sorte que le réseau des cuivres est presque un réseau cubique centré.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau de Itoh et coll. (1953) montrent qu'il existe deux directions proton-proton parallèles à (110) et $(1\bar{1}0)$.

La structure précise de $Cu\ K_2\ Cl_4, 2H_2O$ est montrée dans le tableau 2.2. (Chidambaram et coll., 1970).

Les cuivres sont disposés aux sommets et au centre de la maille. Chacun d'eux est le centre d'un octaèdre composé de 4 chlores et de 2 molécules d'eau. L'octaèdre du cuivre situé au centre de la maille se déduit de l'octaèdre du cuivre situé au sommet de la maille par une translation de vecteur $\frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\ \frac{c}{2}$ suivie d'une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de c.

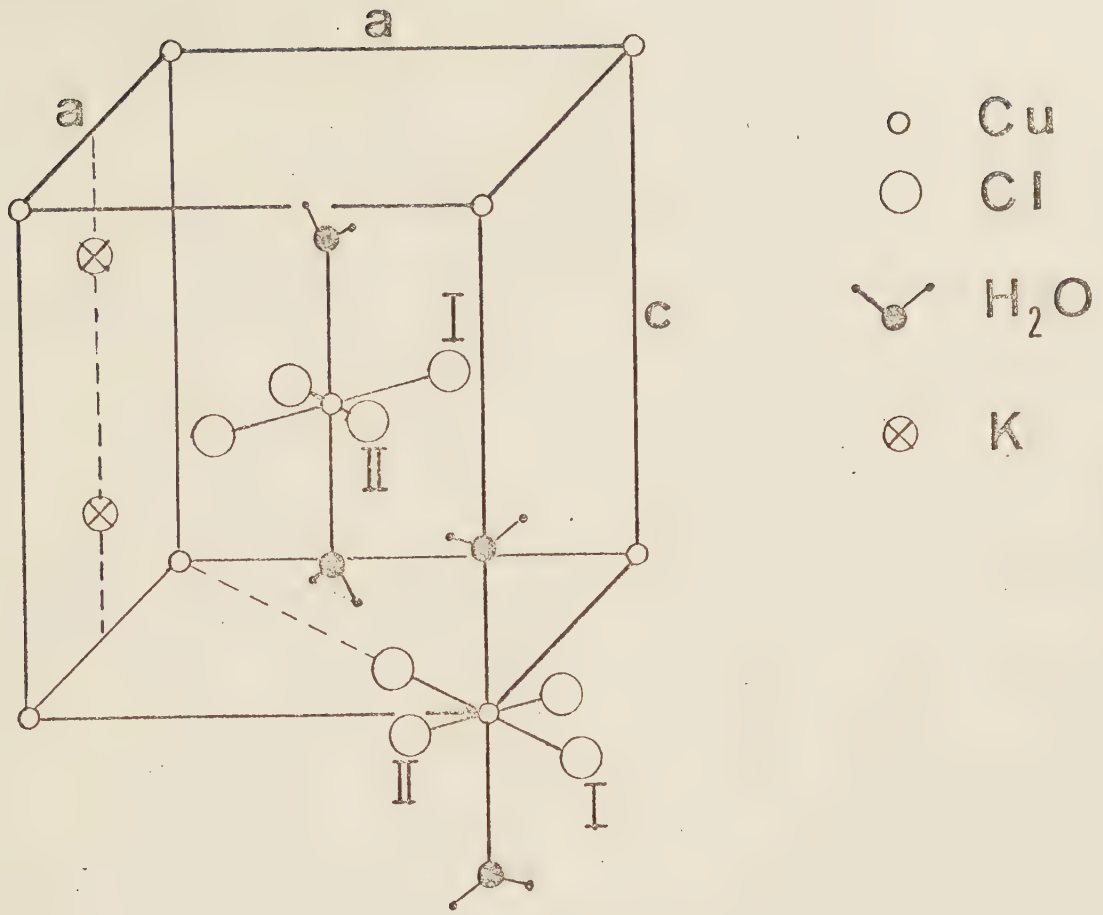


Fig. 2.1 - Structure cristalline de Cu K_2 Cl_4 $2H_2O$.

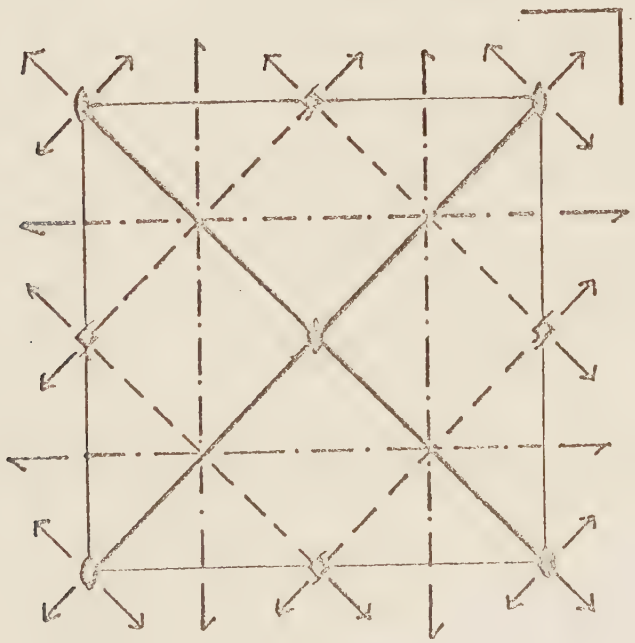


Fig. 2.2 - Symétries du groupe $P4_2/mnm$. Le plan de projection est perpendiculaire à l'axe c.

TABLEAU 2.2 : Distances interatomiques et angles de liaisons dans $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

Octaèdre du cuivre			
Cu - O	1,971 Å	O - Cu - Cl(I)	90°
Cu - Cl(I)	2,895 Å	O - Cu - Cl(II)	90°
Cu - Cl(II)	2,285 Å	Cl(I) - Cu - Cl(II)	90°
Molécule d'eau et liaison hydrogène			
O - H	0,966 Å	-	-
H - O - H	1,58 Å	H...O...H...Cl(I)	109,7°
O ... Cl(I)	3,116 Å	Cl(I)...O...Cl(I)	100,3°
H ... Cl(I)	2,154 Å	O - H...Cl(I)	6,8°

Description de l'octaèdre du cuivre (Fig. 2.1).

Les quatre chlores forment un losange dans le plan (aa) centré sur le cuivre. Les diagonales de ce losange sont les directions (110) et $(1\bar{1}0)$. Le chlore le plus éloigné du cuivre est le Cl(I), le plus rapproché le Cl(II). Les deux molécules d'eau sont situées sur l'axe c : elles sont symétriques par rapport au cuivre et la direction H - H est parallèle à la direction Cu - Cl(II). Il existe une liaison hydrogène entre un hydrogène lié au cuivre situé au sommet de la maille et un Cl(I) lié au cuivre situé au centre de la maille. L'entourage de chaque cuivre a la symétrie orthorhombique et on peut définir pour chacun des axes locaux orthogonaux : χ parallèle à la direction Cu - Cl(I), χ' à la direction Cu - Cl(II), et c à la direction Cu - O.

Symétries : les symétries de la structure cristalline sont schématisées sur la figure (2.2) . Le plan de projection est le plan (aa).

- ○ centre d'inversion
- —— plan miroir perpendiculaire au plan de projection
- ⌐¬ plan miroir parallèle au plan de projection
- ● axe d'ordre 2 perpendiculaire au plan de projection
- ⟶ axe d'ordre 2 parallèle au plan de projection

axe hélicoïdal d'ordre 2 de pas a/2 parallèle au plan de projection

plan de symétrie glissement de longueur a/2

plan de symétrie-glissement diagonal de vecteur $(\frac{a}{2}, 0, \frac{c}{2})$ ou $(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{2})$

axe hélicoïdal d'ordre 4 de pas c/2

Les faces naturelles des cristaux sont perpendiculaires aux directions $(0 \pm 1 \pm 1)$ (001), (010) et (100) ce qui permet de les orienter à quelques degrés près.

II. Autres propriétés

1) La masse molaire M se calcule facilement connaissant la formule du sel.

2) La densité de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ et $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ se calcule à partir des dimensions de la maille, mais ce calcul n'est pas possible pour $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$. Nous avons déterminé la densité de ce sel en mesurant la poussée d'Archimède exercée sur un cristal de masse connue par un bain de dibutyle phtalate.

3) Facteur de Landé $\| g \|$

L'entourage du cuivre a la symétrie orthorhombique. Les axes du tenseur du facteur de Landé $\| g \|$ sont donc χ, χ' et c, et a priori $g_\chi \neq g_{\chi'}$. Les valeurs de $\| g \|$ ont été mesurées par résonance électronique par Kennedy et coll. (1970) et Okuda et Date (1970) pour le chlorure et Suzuki et Watanabe (1967) pour $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$. Dans ce dernier sel, il n'a pas été possible de mesurer g_χ et $g_{\chi'}$, mais seulement $\frac{1}{2}(g_\chi + g_{\chi'}) = g_a$. D'autre part, Klaassen (1973) fait état de résultats de mesures de g_a et g_c qui n'ont pas été publiés. (Tableau 2.3). Les valeurs de g utilisées dans la suite sont celles données par Klaassen.

TABLEAU 2.3. : Masse molaire, densité, facteur de Landé

	M(g)	d(g/cm^3)	g_a (1)	g_c (1)	
$Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$	455,3	2,82	2,193	2,041	$g_a = 2,196$ $g_c = 2,04$ (2)
$Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$	590,2	$3,71 \pm 0,04$	2,193	2,044	
$Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$	319,6	2,40	2,215	2,047	$g_\gamma = 2,32$ $g_{\gamma'} = 2,10$ $g_c = 2,06$ (3) $g_\gamma = 2,35$ $g_{\gamma'} = 2,12$ $g_c = 2,06$ (4)

(1) Klaassen (1973)

(2) Suzuki et Watanabe (1967)

(3) Okuda et Date (1970)

(4) Kennedy et coll. (1970)

Références

Chidambaram R., Navarro Q.O., Garcia A. et coll. (1970) Acta Cryst. B 26, 827

Chrobak L. (1934), Z. Krist 88 A, 35.

Itoh J., Kusaka R., Yamagata Y., Kiriyama R., Ibamoto H. (1953) Physica 19, 415.

Kennedy T.A., Choh S.H., Seidel G. (1970), Phys. Rev. B, 2, 3645.

Klaassen T.O. (1973) Thèse, Université Royale de Leyde, Pays-Bas.

Okuda T., Date M. (1970) J. Phys. Soc. Japan 28, 308.

Silberstein A. (1935) Compt. Rend. 201, 970 et 202, 1196.

Suzuki H., Watanabe T. (1967) Phys. Lett., 26 A, 103.

Wyckoff R.W.G. (1965) Crystal Structures, Vol. 3, p. 617, Interscience Publishers, 2e édition.

Chapitre 3

THEORIE DU SCALING

UNIVERSALITE, GROUPE DE RENORMALISATION, CROSS-OVER

I. Définition

Un système magnétique simple est entièrement défini localement par les trois paramètres thermodynamiques : $\vec{M}$ l'aimantation par unité de volume, $\vec{H}$ le champ magnétique à l'intérieur du système et T la température. Ceux-ci ne sont pas indépendants entre eux, mais sont reliés par l'équation d'état.

Dans la suite on se place toujours dans le cas d'un système axial avec le champ magnétique parallèle à l'axe. Les grandeurs M et H peuvent être traitées comme des scalaires.

Les variables faciles à manipuler étant H et T, on choisit comme potentiel thermodynamique le potentiel de Gibbs G par unité de volume, dont la différentielle est : $dG = - SdT - MdH$

S est l'entropie par unité de volume $S = \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H$

Les grandeurs thermodynamiques se déduisent de G

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T$$

La susceptibilité magnétique isotherme est $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T$

La chaleur spécifique à champ constant est :

$$C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_H$$

On note dans la suite $C = C_{H=0}$

La transition de phase paramagnétique ferromagnétique est du second ordre. Elle est caractérisée par :

- l'apparition d'une aimantation spontanée M_s en champ nul à des températures inférieures à la température de Curie T_c
- l'aimantation spontanée tend vers 0 quand T tend vers T_c par valeurs inférieures
- la susceptibilité en champ nul devient infinie quand T tend vers T_c par valeurs supérieures

Le point M = 0, H = 0, T = T_c est appelé point critique ou point de Curie.

L'aimantation M est une mesure du degré d'alignement de moments magnétiques.
Nous dirons que M est le paramètre d'ordre du système.
Le point critique est donc caractérisé par les propriétés suivantes (Kadanoff et coll. 1967) :
- Le paramètre d'ordre ne peut pas s'annuler dans la région $T < T_c$
- il approche 0 quand T tend vers T_c par valeurs inférieures
- pour $T < T_c$ le paramètre d'ordre peut prendre plusieurs valeurs à T et H donnés. (Fig. 3.1).

La fonction de corrélation spatiale de l'aimantation est :

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \langle (M(\vec{r}) - \langle M(\vec{r}) \rangle) \cdot (M(\vec{r}') - \langle M(\vec{r}') \rangle) \rangle$$

$\vec{r}$ et $\vec{r}'$ sont des vecteurs position à l'intérieur du système.
Elle est liée à la susceptibilité par la relation

$$\chi = \frac{1}{kT} \int d\vec{r} \, g(\vec{r}, o)$$

$g(\vec{r}, \vec{r}')$ reste finie quelque soit la température. Or quand T tend vers T_c par valeur supérieure la susceptibilité en champ nul tend vers l'infini. Ceci signifie que l'extension ξ de $g(\vec{r}, o)$ tend vers l'infini. On appelle ξ la longueur de corrélation du système : elle devient infinie au point critique quand H = 0 et T = T_c.

II. Théorie de Landau (Landau et Lifchitz, 1967)

Les variables choisies sont M et T. Par conséquent, on utilise comme potentiel thermodynamique l'énergie libre par unité de volume F.

En présence d'un petit champ magnétique et au voisinage de T_c, l'aimantation est petite. Landau fait l'hypothèse que l'énergie libre par unité de volume F peut se développer en série de puissances de l'aimantation.

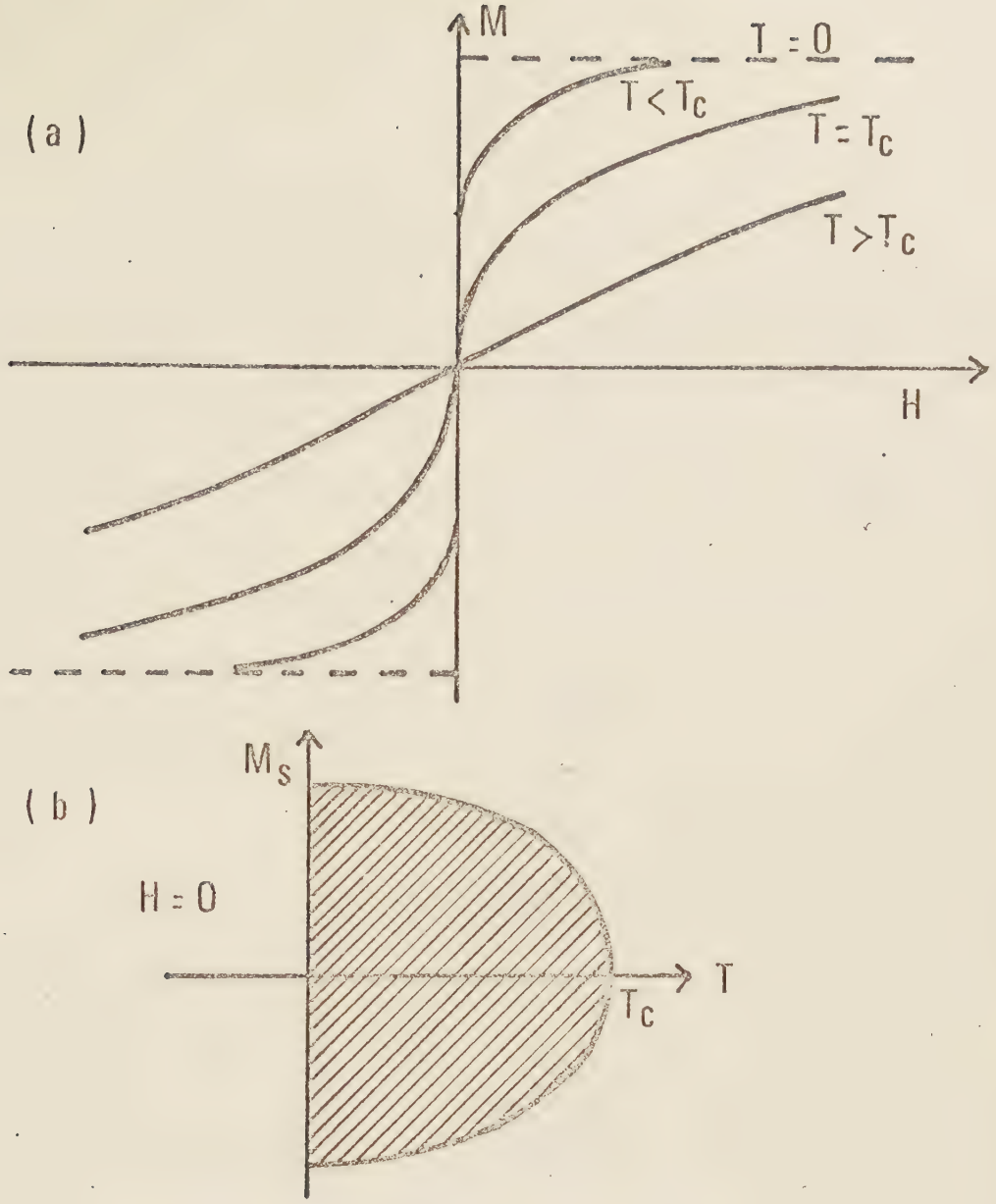


Fig. 3.1 - Comportement d'un système magnétique axial
a) réseau d'isothermes ; b) courbe d'aimantation spontanée.

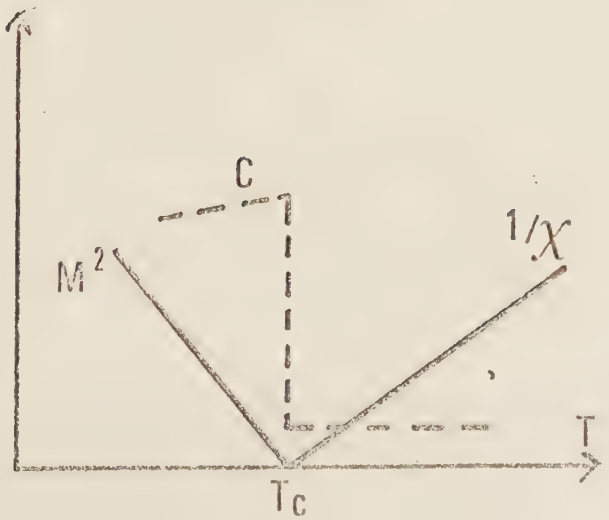


Fig. 3.2. - Modèle de Landau : comportement de M, χ et C en fonction de la température.

$$F = F_0(T) - HM + a(T)\,M^2 + b(T)\,M^4$$

$F_0(T)$ est l'énergie libre pour $M = 0$

$-HM$ est l'interaction entre le champ et les moments magnétiques du système

Les autres termes ne sont que des puissances paires de M par suite de l'invariance de F par renversement du temps.

La valeur moyenne de l'aimantation est celle qui minimise F à H et T donnés :

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 = -H + 2a(T)M + 4b(T)M^3 \qquad (3.2.1.)$$

Cette équation est l'équation d'état du système.

En champ nul elle se réduit à $2M(\,a(T) + 2b(T)M^2\,) = 0$

Soient les solutions

$$M = 0 \quad \text{valable pour } T > T_c$$

$$M = \pm \sqrt{\frac{-\,a(T)}{2b(T)}} \quad \text{valable pour } T < T_c \qquad (3.2.2.)$$

$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = 2a(T) + 12b(T)M^2$ doit être > 0 pour $M = 0$ et $T > T_c$

donc $a(T)$ est > 0 pour $T > T_c$

$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}$ doit être > 0 pour $M = \pm \sqrt{\frac{-\,a(T)}{2b(T)}}$ pour $T < T_c$

donc $a(T)$ est < 0 pour $T < T_c$

à $T = T_c$, $a(T_c) = 0$, et F doit être minimum pour $H = 0$, $M = 0$, donc $b(T_c)$ est > 0

Landau fait l'hypothèse que les coefficients a et b peuvent se développer en série de puissances de $T - T_c$ au voisinage de T_c. Si on ne garde que le premier terme des développements.

$a(T) = a'\,(T - T_c)$ où a' et b sont des constantes positives

$b(T) = b$

Conséquences (figure 3.2)

1) En champ nul quand T tend vers T_c par valeurs inférieures, l'aimantation spontanée est de la forme

$$M_s = \pm \sqrt{\frac{a'}{2b}}\,(T_c - T)^{1/2}$$

2) La susceptibilité isotherme en champ nul est égale à :

$$\chi = \frac{1}{2a'}\,(T - T_c)^{-1} \quad \text{pour } T > T_c$$

$$\chi = \frac{1}{4a'}\,(T_c - T)^{-1} \quad \text{pour } T < T_c$$

3) L'équation de l'isotherme critique est : $H = 4bM^3$

4) En champ nul pour $T > T_c$ l'énergie libre s'écrit $F = F_o(T)$.
La chaleur spécifique est $C = - T \frac{d^2F_o}{dT^2}$

Pour $T < T_c$ $\quad F = F_o(T) - \frac{a'^2}{4b} (T-T_c)^2$

et la chaleur spécifique est : $C = - T \frac{d^2F_o}{dT^2} + \frac{a'^2}{2b} T$

La chaleur spécifique est discontinue à $T = T_c$

III. Hypothèse de scaling statique

1) Résultats expérimentaux

On constate que d'après la théorie de Landau les relations qui décrivent le comportement des grandeurs usuelles au voisinage de T_c font intervenir des puissances de $T - T_c$ ou de H. Expérimentalement c'est bien ce qu'on observe mais les exposants figurant dans ces relations ne sont généralement pas ceux prédits par la théorie de Landau. De plus, dans les systèmes réels, la chaleur spécifique ne présente pas une discontinuité à T_c, mais elle devient très grande et peut-être infinie quand T tend vers T_c. La théorie de Landau pêche par l'hypothèse que le potentiel thermodynamique est analytique au point critique. Celui-ci étant un point singulier pour les grandeurs thermodynamiques, est forcément un point singulier du potentiel thermodynamique et, en particulier, il est sûrement impossible de développer les coefficients a(T) et b(T) en $(T-T_c)$ au voisinage de T_c.

Phénoménologiquement, le comportement statique d'un système magnétique au voisinage de T_c est décrit par les relations du tableau 3.1.
M_o est l'aimantation à saturation du système magnétique.
Les constantes α, α', β, γ, γ' et δ sont appelées exposants critiques.
Le tableau (3.2) donne quelques valeurs expérimentales et théoriques de ces exposants.

TABLEAU 3.2. : Quelques valeurs théoriques et expérimentales d'exposants critiques

	β	γ	γ'	δ	α	α'
modèles théoriques exacts						
Landau	0,5	1	1	3	discontinuité	
Ising d = 2	1/8	1,75	1,75	15	0	0
Sphérique d = 3	0,5	2	-	5	-1	-
Approximations développements en 1/T						
Ising d = 3	$0,313 \pm 0,003$	1,25	1,25 - 1,31	$5 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,01$	$\simeq 1/8 - 1/16$
Heisenberg d = 3	$0,35 \pm 0,05$	$1,375 \begin{matrix} +0,02 \\ -0,01 \end{matrix}$	-	$5 \pm 0,2$	$-0,14 \pm 0,06$	
$Cr Br_3$	$0,368 \pm 0,005$ $10^{-4} < \varepsilon < 8.10^{-2}$ (1)	$1,215 \pm 0,015$ 10^{-4} 8.10^{-2} (1)	-	$4,28 \pm 0,1$		
Ni	$0,374 \pm 0,015$ (2)	$1,34 \pm 0,01$ (2)	-	$4,58 \pm 0,05$ (2)	$0,0 \pm 0,1$ $1,6.10^{-3} < \varepsilon < 3.10^{-1}$ (3)	$-0,3 \pm 0,1$ (3)
Eu O	$0,368 \pm 0,005$ $1,5.10^{-3} < \varepsilon < 1,5.10^{-1}$ (4)	$1,29 \pm 0,01$ $7.10^{-3} < \varepsilon < 7.10^{-2}$ (4)	-	$4,46 \pm 0,10$ (4)	0 (5)	
Eu S	$0,36 \pm 0,012$ $1,5.10^{-2} < \varepsilon < 1.10^{-1}$ (6)	$1,39 \pm 0,04$ $2.10^{-2} < \varepsilon < 1,5.10^{-1}$	-	-	$0 \pm 0,03$ $7.10^{-4} < \varepsilon < 2.10^{-1}$ (7)	$-0,25 \pm 0,03$ (7)

(1) Ho et Litster (1969) - (2) Noakes et Arrott (1967) - (3) Handler et coll. (1967) - (4) Menyuk et coll. (1971)
(5) Teaney (1965) - (6) Als-Nielsen et coll. (1971) - (7) Van der Hoeven et coll. (1968)

TABLEAU 3.1 : Définition des exposants critiques

grandeur	H	T	Comportement $\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}$
aimantation spontanée M_s	$H = 0$	$T < T_C$	$M_s/M_0 = B(-\varepsilon)^{\beta}$
susceptibilité χ	$H = 0$	$T > T_C$	$\chi = \Gamma\, \varepsilon^{-\gamma}$
		$T < T_C$	$\chi = \Gamma' (-\varepsilon)^{-\gamma'}$
chaleur spécifique en champ nul C	$H = 0$	$T > T_C$	$C = \frac{A^+}{\alpha} (\varepsilon^{-\alpha} - 1) + B^+$ qui se réduit à $-A^+ \text{Log}\, \varepsilon + B^+$ quand $\alpha = 0$
		$T < T_C$	$C = \frac{A^-}{\alpha'} ((-\varepsilon)^{-\alpha'} - 1) - B^-$ qui se réduit à $-A^- \text{Log}\,(-\varepsilon) + B^-$ quand $\alpha' = 0$
aimantation induite M	$H \neq 0$	$T = T_C$	$M/M_0 = \Delta . H^{1/\delta}$

2) Inégalités de Rushbrooke et Griffiths

- Rushbrooke (1963)

Soit C_M la chaleur spécifique à aimantation constante $C_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M$. Elle est liée à C_H par la relation $C_H - C_M = \frac{T}{\chi_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2_H$

Or C_M est toujours $\geqslant 0$ donc $C_H \geqslant \frac{T}{\chi} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ (3.3.1)

Si T tend vers T_C par valeurs inférieures et si H tend vers 0

$C \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$ $\chi \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ $M \sim (-\varepsilon)^{\beta}$ $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H=0} \simeq (-\varepsilon)^{\beta-1}$

en reportant ces équivalences dans (3.3.1), on obtient l'inégalité de Rushbrooke : $\alpha' + \gamma' + 2\beta \geqslant 2$

- Griffiths (1965), d'autre part, a démontré de nombreuses inégalités en faisant quelques hypothèses supplémentaires. Celles qui nous intéressent sont :

$\alpha' + \beta(\delta+1) \geqslant 2$ sans hypothèse supplémentaire

$\gamma' \geqslant \beta(\delta-1)$ en faisant l'hypothèse $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \geqslant 0$ pour $M \geqslant 0$

et χ est une fonction non croissante de $M \geqslant 0$ quand $T \leqslant T_c$

Dès 1963, Essam et Fisher (1963) suggèrent, en s'appuyant sur un modèle de gouttelettes, que l'inégalité de Rushbrooke est en réalité une égalité : soit $\alpha' + \gamma' + 2\beta = 2$ égalité en effet vérifiée par les modèles exactement solubles. Puis Widom (1965) propose l'égalité $\gamma' = \beta(\delta-1)$ également vérifiée par les modèles théoriques solubles.

3) Hypothèse d'homogénéité de Widom (1965)

D'après la théorie de Landau, l'équation d'état d'un ferromagnétique axial est :

$$H = 4bM\left(\frac{a'}{2b}(T-T_c) + M^2\right) = 4bM\left(\lambda\varepsilon + |M|^{1/\beta}\right)$$

La fonction entre parenthèses est homogène de degré 1 par rapport aux variables ε et $|M|^{1/\beta}$. Widom fait l'hypothèse que l'équation d'état d'un système réel au voisinage de T_c se met sous la forme :

(3.3.2) $H = M f(\varepsilon, |M|^{1/\beta})$ où f est une fonction homogène de degré γ^* en ε et $|M|^{1/\beta}$ c'est-à-dire :

$f(L\varepsilon, L|M|^{1/\beta}) = L^{\gamma^*} f(\varepsilon, |M|^{1/\beta})$ quelque soit L.

Si on prend $L = |M|^{-1/\beta}$ on a

$$f(\varepsilon|M|^{-1/\beta}, 1) = M^{-\gamma^*/\beta} f(\varepsilon, |M|^{1/\beta}) = h\left(\frac{\varepsilon}{|M|^{1/\beta}}\right)$$

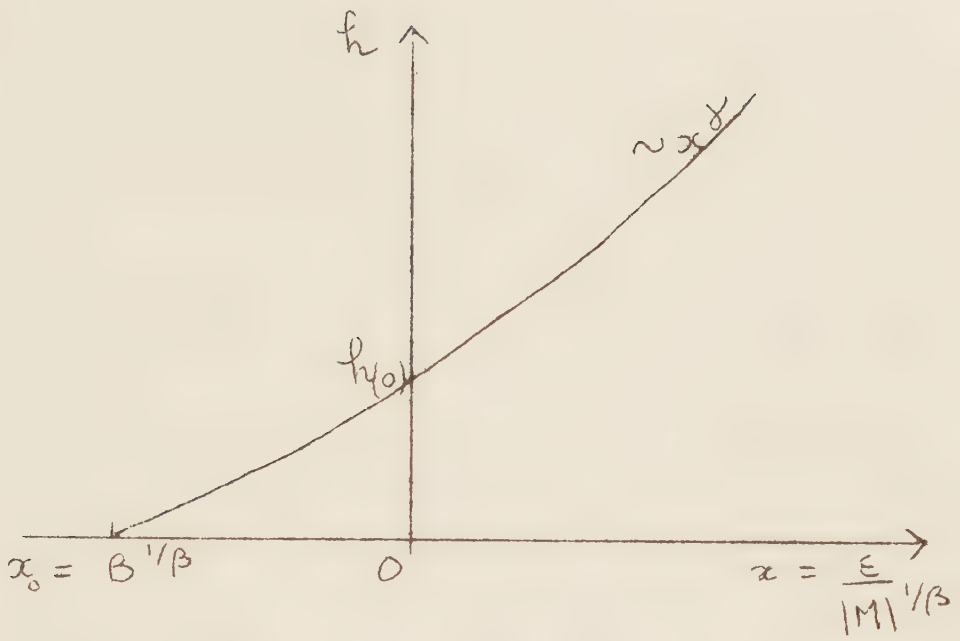
et l'équation d'état (3.3.2) devient :

(3.3.3) $$H = M|M|^{\gamma^*/\beta} h\left(\frac{\varepsilon}{|M|^{1/\beta}}\right)$$

En regardant l'allure de l'isotherme critique, il est facile de montrer que $\delta = 1 + \frac{\gamma^*}{\beta}$ et que l'équation d'état prend la forme proposée par Griffiths (1967).

(3.3.4) $$H = M.|M|^{\delta-1} h\left(\frac{\varepsilon}{|M|^{1/\beta}}\right)$$

Les propriétés de la fonction h sont étudiées par Griffiths (1967), figure ci-dessous.



4) Hypothèses de Kadanoff (Kadanoff et Coll. 1967)

Kadanoff essaie de trouver des arguments physiques pour justifier l'hypothèse de Widom.

Il prend l'exemple d'un modèle d'Ising à N Spins dans un réseau à deux dimensions. L'interaction entre voisins est J. L'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i . S_j - g\mu_B . H \sum_{i=1}^{N} S_i$$

$\sum_{\langle ij \rangle}$ signifie somme sur les couples $\langle ij \rangle$ de voisins i

La fonction de partition est

$$Z = \mathrm{Tr}\, \frac{\mathcal{H}}{kT} = \sum_{(S)} \exp\left(K \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j + \hat{H} \sum_i S_i\right)$$

où $\sum_{(S)}$ signifie somme sur toutes les configurations possibles des spins.

$$K = \frac{J}{kT} \qquad \hat{H} = \frac{g\mu_B H}{kT}$$

A la limite où N tend vers l'∞, le potentiel de Gibbs par spin G est

$$G = -kT \cdot \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \log Z$$

Au voisinage du point critique $T = T_c$, $H = 0$ c'est à dire $K = K_c$ et $\hat{H} = 0$, la longueur de corrélation ξ est très grande devant le pas du réseau a.

Kadanoff divise le réseau en cellules de côté La, L étant un entier

arbitraire tel que $a < La \ll \xi$. Chaque cellule contient L^d spins. Comme $L \ll \frac{\xi}{a}$, la plupart des cellules sont contenues tout entières dans un amas de spins corrélés, c'est-à-dire que les spins d'une cellule sont tous orientés dans la même direction.

- La première hypothèse de Kadanoff est qu'on peut alors définir un"spin" $S_\alpha(L)$ pour chaque cellule. Il existe forcément une interaction entre les "spins" de chaque cellule, sinon la longueur de corrélation serait La.

- La deuxième hypothèse de Kadanoff est que l'Hamiltonien écrit pour le modèle des cellules a la même structure que celui du modèle de spins. Cette hypothèse est d'ailleurs exacte pour les modèles exactement solubles.

$$\frac{\mathcal{H}_L}{kT} = - K(L) \sum_{<\alpha\beta>} S_\alpha(L) . S_\beta(L) - \hat{H}(L) \sum_\alpha S_\alpha(L)$$

Les paramètres d'interaction K(L) et $\hat{H}(L)$ relatifs aux cellules de côté La sont a priori différents de K et $\hat{H}$.

Puisque l'Hamiltonien $\mathcal{H}_L$ est analogue à $\mathcal{H}$ le potentiel de Gibbs par cellule G_L se déduit du potentiel de Gibbs par spin en remplaçant K et $\hat{H}$ par K(L) et $\hat{H}(L)$. Il est aussi égal au potentiel de Gibbs par spin multiplié par le nombre de spins dans une cellule.

$$G_L (K(L), \hat{H}(L)) = L^d G(K,\hat{H}) = G (K(L), \hat{H}(L)) \qquad (3.3.5)$$

De même on exprime la longueur de corrélation en unités d'espacement de cellules La

$$L . \xi_L (K(L), \hat{H}(L)) = \xi (K, \hat{H}) = L \, \xi (K(L), \hat{H}(L)) \qquad (3.3.6)$$

5) Groupe de renormalisation Wilson (1971 a)

A partir des cellules de côté L, on fabrique un nouvel ensemble de cellules de côté mL en regroupant m^d anciennes cellules. Les nouvelles constantes K(mL) et $\hat{H}(mL)$ s'expriment comme fonctions de K(L) et $\hat{H}(L)$ sans faire intervenir L explicitement, car le problème est toujours le même, quelque soit la valeur initiale de L. On a donc des équations fonctionnelles du type :

$$\left.\begin{aligned} K(mL) &= f(m, K(L), \hat{H}(L)) \\ \hat{H}(mL) &= g(m, K(L), \hat{H}(L)) \end{aligned}\right\} \qquad (3.3.7)$$

qui, d'après les hypothèses, n'ont de signification que pour m entier positif. Wilson généralise au cas où m est continu de 0 à l'∞.
On dérive les équations (3.3.7) par rapport à m et on fait m = 1 .
On obtient finalement les équations fonctionnelles :

$$\left.\begin{aligned} K'(L) &= \frac{1}{L}\frac{\partial f}{\partial m}(1, K(L), \hat{H}(L)) = \frac{1}{L}u(K(L), \hat{H}(L)^2) \\ \hat{H}'(L) &= \frac{1}{L}\frac{\partial g}{\partial m}(1, K(L), \hat{H}(L)) = \frac{1}{L}\hat{H}(L)v(K(L), \hat{H}^2(L)) \end{aligned}\right\} \quad (3.3.8)$$

$\hat{H}(L)$ apparait au carré dans u et v parce que K'(L) est une fonction paire de $\hat{H}(L)$ et $\hat{H}'(L)$ une fonction impaire.
Les fonctions u et v doivent être analytiques, même au point critique.

Si le système est exactement au point critique, c'est-à-dire $K = K_c$ $\hat{H} = 0$, alors $\xi(K_c, 0) = \infty$ et $\xi(K(L), \hat{H}(L)) = \infty$ quelque soit L d'après (3.3.6). Cela signifie que $K(L) = K_c$ et $H(L) = 0$, quelque soit L, d'où en reportant dans (3.3.8) $u(K_c, 0) = 0$.

Si maintenant le système est voisin du point critique, c'est-à-dire $K \sim K_c$ et $H \sim 0$, tant que L reste petit devant la longueur de corrélation, ξ_L reste grande et le modèle des cellules est, lui aussi, voisin du point critique. On peut alors linéariser les équations (3.3.8) au voisinage de K_c et $\hat{H} = 0$. Si on se limite au premier ordre en $K(L) - K_c$ et $\hat{H}(L)$, on obtient :

$$\left.\begin{aligned} \frac{dK(L)}{dL} &= \frac{1}{L}(K(L)-K_c)\frac{du}{dK(L)}(K_c, 0) = \frac{1}{L}(K(L)-K_c)y \\ \frac{d\hat{H}(L)}{dL} &= \frac{1}{L}\hat{H}(L)v(K_c, 0) = \frac{1}{L}\hat{H}(L)x \end{aligned}\right\} \quad (3.3.9)$$

x et y sont des constantes inconnues.
On remarque que $K_c - K = \frac{J}{kT}\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right) \sim \frac{J}{kT_c}\varepsilon = K_c\varepsilon$ si T est proche de T_c.
Les solutions des équations (3.3.9) sont immédiates.

$$\left.\begin{aligned} K_c - K(L) = K_c\,\xi(L) &= (K_c - K)L^y = K_c\varepsilon L^y \\ \hat{H}(L) &= \hat{H}\,L^x \end{aligned}\right\} \quad (3.3.10)$$

On retrouve la correspondance entre $\xi(L)$ et ξ ; et $\hat{H}(L)$ et $\hat{H}$ proposées à priori par Kadanoff (1967).

On reporte les valeurs de $K(L)$ et $\hat{H}(L)$ dans les équations (3.3.5) et (3.3.6). La variable K est remplacée par ε

$$G(\varepsilon L^y, \hat{H}L^x) = L^d G(\varepsilon, \hat{H}) \qquad (3.3.11)$$

$$\xi(\varepsilon L^y, \hat{H}L^x) = L^{-1}\, \xi(\varepsilon, \hat{H}) \qquad (3.3.12)$$

G et ξ sont des fonctions homogènes généralisées de ε et $\hat{H}$.

6) Lois d'échelle, scaling statique

A partir de (3.3.13), il est facile d'obtenir le comportement des grandeurs thermodynamiques au voisinage du point critique (Hankey et Stanley, 1972). On dérive (3.3.11) par rapport à $\hat{H}$: $\frac{\partial G}{\partial \hat{H}}$ est proportionnel à l'aimantation.

$$L^x \frac{\partial G}{\partial \hat{H}}(\varepsilon L^y, \hat{H}L^x) = L^d \frac{\partial G}{\partial \hat{H}}(\varepsilon, \hat{H})$$

d'où $L^{x-d}\, M(\varepsilon L^y, \hat{H}L^x) = M(\varepsilon, \hat{H})$ (3.3.13)

Cas $\varepsilon \leq 0$ et $H = 0$: courbe d'aimantation spontanée

On choisit $L = (-\varepsilon)^{-\frac{1}{y}}$ et on reporte dans (3.3.13)

$$M(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{\frac{d-x}{y}} M(-1, 0) \propto (-\varepsilon)^{\beta}$$

donc $\beta = \frac{d-x}{y}$ (3.3.14)

Cas $\varepsilon = 0$ $H \neq 0$: isotherme critique

On choisit $L = |\hat{H}|^{-\frac{1}{x}}$ et on reporte dans (3.3.13)

$$M(0, \hat{H}) = \text{signe de } \hat{H} \times |\hat{H}|^{-\frac{d-x}{x}} M(0, 1) \propto H^{\frac{1}{\delta}}$$

donc $\delta = \frac{x}{d-x}$ (3.3.15)

Susceptibilité

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \propto \left(\frac{\partial M}{\partial \hat{H}}\right)_{\varepsilon}$$

En dérivant (3.3.13) par rapport à $\hat{H}$ on obtient :

$$L^{2x-d}\, \chi(\varepsilon L^y, \hat{H}L^x) = \chi(\varepsilon, \hat{H})$$

En champ nul on obtient $\begin{cases} \varepsilon > 0 & \chi(\varepsilon,0) = \varepsilon^{\frac{d-2x}{y}} \chi(1,0) \propto \varepsilon^{-\gamma} \\ \varepsilon < 0 & \chi(\varepsilon,0) = (-\varepsilon)^{\frac{d-2x}{y}} \chi(-1,0) \propto (-\varepsilon)^{-\gamma'} \end{cases}$

donc $$\gamma = \gamma' = \frac{2x-d}{y} \qquad (3.3.16)$$

Chaleur spécifique

$$C_H = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_H \propto -T_c \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\hat{H}} \quad \text{au voisinage de } T_c$$

En dérivant deux fois (3.3.11) par rapport à ε on obtient

$$L^{2y-d} C_H (\varepsilon L^y, \hat{H} L^x) = C_H (\varepsilon, \hat{H})$$

d'où en champ nul $\begin{cases} \varepsilon > 0 & C_H(\varepsilon, 0) = \varepsilon^{\frac{d-2y}{y}} C_H(1, 0) \propto (\varepsilon)^{-\alpha} \\ \varepsilon < 0 & C_H(\varepsilon, 0) = (-\varepsilon)^{\frac{d-2y}{y}} C_H(-1, 0) \propto (-\varepsilon)^{-\alpha'} \end{cases}$

donc $$\alpha = \alpha' = \frac{2y-d}{y} \qquad (3.3.17)$$

Lois d'échelle

Les exposants $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma'$ et δ ne dépendent que de x et y : ils sont donc liés entre eux par des relations appelées lois d'échelle. En éliminant x et y entre (3.3.14, 15, 16, 17), on obtient aisément :

$$\begin{aligned} &\alpha = \alpha' \\ &\gamma = \gamma' \\ &\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{(Rushbrooke)} \\ &\alpha + \beta(\delta+1) = 2 \\ &\beta(\delta-1) = \gamma \text{ ou } \beta\delta = \beta+\gamma \quad \text{(Griffiths, Widom)} \end{aligned} \qquad (3.3.18)$$

IV. Vérification expérimentale - Universalité

Les modèles théoriques exactement solubles ou résolus par de bonnes approximations satisfont bien les lois d'échelle (3.3.18). Voir tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 : Vérification des lois d'échelle pour quelques modèles théoriques et quelques systèmes réels

	$2-\alpha$	$2-\alpha'$	$\gamma+2\beta$	$\gamma'+2\beta$	$\beta(\delta+1)$
Landau	2	2	2	2	2
Ising d = 2	2	2	2	2	2
Ising d = 3	$1,875 \pm 0,01$	$1,875 \pm 0,06$	$1,875 \pm 0,02$	$1,875 \pm 0,06$	$1,875 \pm 0,05$
Modèle sphérique d = 3	3	-	3	-	3
$CrBr_3$	-	-	$1,951 \pm 0,025$	-	$1,943 \pm 0,06$
Ni	$2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,09 \pm 0,04$	-	$2,09 \pm 0,1$
E_u O	2	-	$2,026 \pm 0,02$	-	$2,009 \pm 0,06$
E_u S	$2 \pm 0,03$	$2,25 \pm 0,03$	$2,11 \pm 0,06$	-	-

Il existe très peu de corps où l'on a mesuré avec précision de nombreux exposants critiques : aussi la vérification expérimentale de l'hypothèse de Scaling par les lois d'échelle est-elle peu sûre.

Une preuve beaucoup plus éclatante de la validité du scaling est la forme de l'équation d'état.

Dans l'équation (3.3.13) on choisit $L = |\hat{H}|^{-\frac{1}{x}}$:

$$M = |\hat{H}|^{\frac{1}{\delta}} \; M\left(\frac{\varepsilon}{\hat{H}^{\frac{1}{\beta\delta}}}, \pm 1\right)$$

Or $M(\varepsilon, -\hat{H}) = -M(\varepsilon, \hat{H})$ d'où

$$\boxed{M(\varepsilon, H) = \text{signe de } H \cdot |H|^{\frac{1}{\delta}} \; g\left(\frac{\varepsilon}{|H|^{\frac{1}{\beta\delta}}}\right)} \qquad (3.4.1)$$

Cette forme de l'équation d'état est exactement équivalente à celle proposée par Griffiths (3.3.4).

Pour $H > 0$ on a $\dfrac{M}{H^{\frac{1}{\delta}}} = g\left(\dfrac{\varepsilon}{H^{\frac{1}{\beta\delta}}}\right)$

Ceci signifie que si on porte sur un graphique $\dfrac{M}{H^{\frac{1}{\delta}}}$ en fonction de $\dfrac{\varepsilon}{H^{\frac{1}{\beta\delta}}}$ on doit observer que les points se situent sur une courbe régulière, alors qu'ils se trouveraient dispersés si l'hypothèse de Scaling était fausse.

De telles courbes ont été tracées sur la figure 3.3 d'après Milosevic et Stanley (1972 et 1973) pour

$Cr Br_3$ isolant rhomboedrique, $S = \frac{3}{2}$, échange anisotrope (Ho et Litsher, 1969)

Eu O semi conducteur $S = \frac{7}{2}$, grande interaction entre seconds voisins (Menyuk et coll., 1971)

Ni métal (Kouvel et Comly , 1968)

$Pd_3 Fe$ alliage désordonné

YIG isolant, ferrimagnétique, cubique, $S = \frac{5}{2}$ (Bekner et Litster, 1973)

Le fait que les équations d'état de ces corps pourtant très différents soient semblables les unes aux autres, ainsi que leurs exposants critiques (tableau 3.2) est la base de l'hypothèse d'universalité : les exposants critiques et les diverses fonctions d'échelle ne dépendent pas des paramètres "non pertinents" suivants :

- la grandeur du spin,
- la configuration du réseau de dimension d donnée,
- la forme de l'interaction pourvu qu'elle soit à courte portée.

Mais ils dépendent des paramètres pertinents suivants :

- le nombre de composantes du paramètre d'ordre n,
- la symétrie de l'Hamiltonien (Jasnow et Wortis, 1968),
- la dimension d du réseau,
- la portée de l'interaction,
- et peut-être d'autres paramètres.

Ainsi les modèles d'Ising (n=1, d=3) et de Heisenberg (n=3, d=3) n'appartiennent pas à la même classe d'universalité et leurs exposants critiques sont différents (tableau 3.2).

V. Scaling généralisé, cross-over

1) Généralités

Dans tout ce qui précède, nous n'avons considéré que des systèmes simples dont l'hamiltonien contient un hamiltonien d'interaction avec un champ magnétique parallèle à un axe facile, d'intensité relative $\hat{H}$, et un hamiltonien d'échange d'intensité relative K. Que se passe-t-il si, à un tel hamiltonien on rajoute une perturbation d'intensité relative $\hat{g}_i$ ($\hat{g}_i \ll 1$) ? Les premiers, Riedel et Wegner (1969) ont étudié ce cas et ont développé une théorie de scaling généralisé. Ils supposent que le potentiel de Gibbs est une fonction homogène généralisée de ε, $\hat{H}$ et $\hat{g}_i$ analogue à l'équation (3.3.11)

$$G(\varepsilon L^{y}, \hat{H} L^{x}, \hat{g}_i L^{z_i}) = L^{d} G(\varepsilon, \hat{H}, \hat{g}_i) \qquad (3.5.1)$$

On choisit $L = |\varepsilon|^{-1/y}$

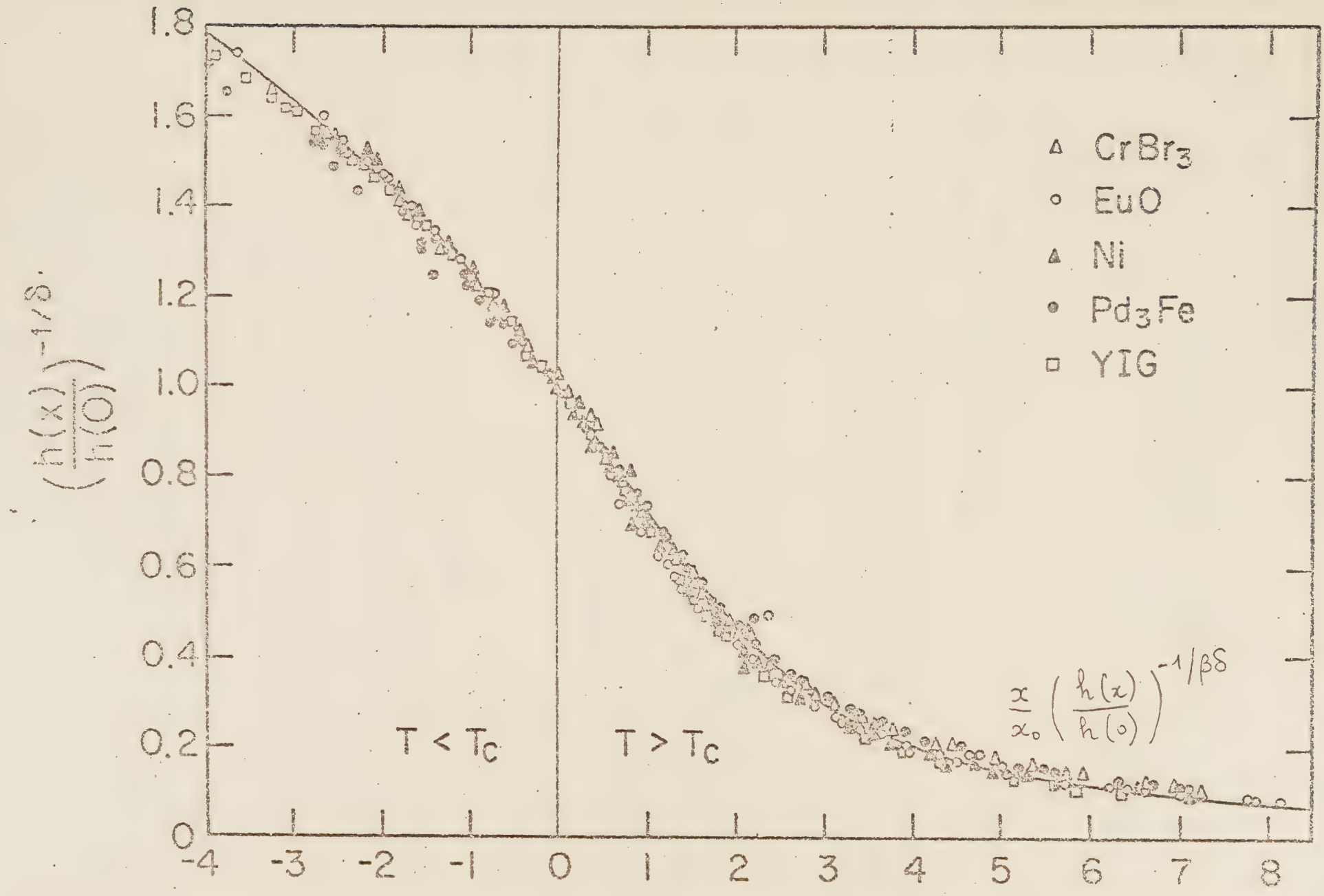


Fig. 3.3 - Equation d'état de corps variés (d'après Milasevic et Stanley, 1972 et 1973). L'ordonnée est proportionnelle à $M / H^{1/\delta}$, l'abscisse à $\varepsilon / H^{\frac{1}{\beta\delta}}$

$$G(\varepsilon, \hat{H}, \hat{g}_i) = |\varepsilon|^{\frac{1}{y}} G\left(1, \frac{\hat{H}}{|\varepsilon|^{x/y}}, \frac{\hat{g}_i}{|\varepsilon|^{z_i/y}}\right) =$$

$$|\varepsilon|^{2-\alpha} G_1\left(\frac{\hat{H}}{|\varepsilon|^{\beta\delta}}, \frac{\hat{g}_i}{|\varepsilon|^{\varphi_i}}\right)$$

où on a posé $\varphi_i = \frac{z_i}{y}$

Le problème ne dépend de $\hat{g}_i$ que par l'intermédiaire de la variable réduite $\hat{g}_i / |\varepsilon|^{\varphi_i}$ (changement d'échelle).

- Si φ_i est négatif quand ε tend vers 0, $\hat{g}_i / |\varepsilon|^{\varphi_i}$ tend vers 0 et le système se comporte comme $\hat{g}_i$ était nul. Le comportement critique du système est celui de l'hamiltonien non perturbé. On dit que la perturbation est non pertinente.

- Si φ_i est positif et si $\varepsilon \gg \hat{g}_i^{\frac{1}{\varphi_i}}$ on a alors $\hat{g}_i / |\varepsilon|^{\varphi_i} \ll 1$ et le système se comporte comme si $\hat{g}_i$ était nul. Mais si $\varepsilon \ll g_i^{1/\varphi_i}$, $g_i / |\varepsilon|^{\varphi_i}$ est grand et le comportement du système est différent de celui de l'hamiltonien non perturbé. La perturbation est pertinente. Nous voyons donc que le changement de comportement du système ou cross-over se produit au voisinage de la température de cross-over T^* définie par :

$$\varepsilon^* = \frac{T^* - T_c}{T_c} \sim \hat{g}_i^{1/\varphi_i}$$

2) Cas de l'échange faiblement anisotrope

L'Hamiltonien principal est celui du modèle de Heisenberg à 3 dimensions. Si l'échange est faiblement anisotrope, l'hamiltonien total est de la forme :

$$\mathcal{H} = -\sum_{\substack{ij \\ \text{premiers voisins}}} (J \vec{S}_i \vec{S}_j + K S_{iz}, S_{jz}) \quad \text{avec} \quad 0 < K \ll J$$

On se limite pour simplifier à un échange entre premiers voisins. L'intensité de la perturbation est alors $\hat{g} = \frac{K}{J}$. On voit que le système décrit par cet hamiltonien possède un axe facile z et un plan dur (x, y). Il en résulte que les fluctuations des composantes Sx et Sy sont bloquées et la longueur de corrélation de Sx et Sy ne devient pas infinie. Cet effet est d'autant plus important que le système est près de T_c ou que $\hat{g}$ est grand. Pour $\varepsilon \ll \varepsilon^*$, seule la composante Sz présente des fluctuations

critiques et le système se comporte comme un modèle d'Ising. Pour $\varepsilon \gg \varepsilon^*$ les fluctuations critiques de Sx et Sy n'ont pas atteint leur valeur limite imposée par $\hat{g}$ et le système semble isotrope. Son comportement est celui du modèle de Heisenberg.

Le développement mathématique suivant est inspiré de Hankey et Stanley (1972).

On appelle $T_c(\hat{g})$ la température critique du système pour un $\hat{g}$ donné. On pose :

$$\varepsilon = \frac{T-T_c(\hat{g})}{T_c(\hat{g})} \quad \text{et} \quad t = \frac{T-T_c(0)}{T_c(0)}$$

Si $\hat{g}$ est petit, $T_c(\hat{g})$ est voisin de $T_c(0)$, donc $\varepsilon = t - t_c$ avec

$$t_c = \frac{T_c(\hat{g}) - T_c(0)}{T_c(0)}$$

On peut décrire le système avec les variables ε, $\hat{H}$, $\hat{g}$ ou avec t, $\hat{H}$ et $\hat{g}$. Pour $\varepsilon \ll \varepsilon^*$, le comportement du système est celui d'un modèle d'Ising. On a donc l'équation d'homogénéité du potentiel de Gibbs.

(3.5.2) $$\dot{G}\,(L^{\dot{y}}\varepsilon,\ L^{\dot{x}}\hat{H}_z\ ;\ \hat{g}) \;=\; L^{d}\,\dot{G}(\varepsilon,\ \hat{H}_z;\ \hat{g})$$

Les quantités surmontées d'un point se rapportent au modèle d'Ising. Dans (3.5.2) $\hat{g}$ est considéré comme fixe et le système possède un axe facile z. D'autre part, quelque soit T voisin de T_c, l'hypothèse de scaling généralisé s'écrit :

(3.5.3) $$G\,(L^{y}t,\ L^{x}\hat{\vec{H}},\ L^{z}\hat{g}) \;=\; L^{d}G\,(t,\ \hat{\vec{H}},\ \hat{g})$$

Le système est considéré comme isotrope et le paramètre $\hat{g}$ joue un rôle identique à celui de n'importe quelle composante de $\hat{H}$. Les quantités x, y, z sont les exposants du modèle de Heisenberg.

$\varepsilon \ll \varepsilon^*$ Les équations (3.5.2) et (3.5.3) sont valables simultanément. Dérivons-les par rapport à $\hat{H}z$: on obtient l'aimantation. Pour H = 0 et $\varepsilon < 0$ l'aimantation spontanée vérifie :

$$M_s = \dot{M}\,(\varepsilon,\ 0\ ;\ \hat{g}) = |\varepsilon|^{\dot{\beta}}\,\dot{M}(1,\ 0\ ;\ \hat{g})$$

et $$M_s = M\,(t,\ 0,\ \hat{g}) = |\varepsilon|^{\beta}\,M\left(1,0,\frac{\hat{g}}{|t|^{\varphi}}\right)$$

M_s doit être nulle pour $\varepsilon = 0$, c'est-à-dire $t = t_c$

donc si $t_c \neq 0$ on a $M\left(1,0,\frac{g}{|t_c|^{\varphi}}\right) = 0$

Il en résulte que $\frac{g}{|t_c|^{\varphi_1}}$ = cte et donc

(3.5.4) $\quad t_c = C\,\hat{g}^{\frac{1}{\varphi}}$

La constante C est peu différente de 1. On constate que t_c et ε^* varient de la même façon en fonction de $\hat{g}$.

a) Susceptibilité parallèle

$* |\varepsilon| \ll \varepsilon^*$

Si maintenant on dérive deux fois (3.5.2) et (3.5.3) par rapport à $\hat{Hz}$, on obtient la susceptibilité parallèle

et
$$\chi_{//} = \dot{\chi}_{//}(\varepsilon, 0 ; \hat{g}) = |\varepsilon|^{-\gamma}\,\dot{\chi}_{//}(1, 0 ; \hat{g})$$
$$\chi_{//} = \chi_{//}(t, 0, \hat{g}) = |\varepsilon|^{-\gamma}\,\chi_{//}(1, 0, \frac{g}{|t|^{\varphi}})$$

On remplace ε par $t - t_c = t - C\hat{g}^{1/\varphi}$

On en déduit :

$$\chi_{//}(1, 0, \frac{\hat{g}}{|t|^{\varphi}}) = |t|^{\gamma}\,|t - C\hat{g}^{1/\varphi}|^{-\gamma}\,\dot{\chi}_{//}(1,0 ; \hat{g}) =$$
$$|t|^{\gamma-\dot{\gamma}}\,(1-C\frac{\hat{g}^{1/\varphi}}{|t|})^{-\dot{\gamma}}\,\dot{\chi}_{//}(1, 0 ; \hat{g})$$

Le membre de droite est une fonction de $\frac{\hat{g}}{|t|^{\varphi}}$ seul, alors que $\dot{\chi}_{//}(1,0 ; \hat{g})$ est une fonction de $\hat{g}$ seul. On en déduit :

$$\dot{\chi}_{//}(1, 0 ; \hat{g}) \propto \hat{g}^{-\frac{\gamma-\dot{\gamma}}{\varphi}} \quad \text{d'où}$$

(3.5.5) $\quad \chi_{//} \propto |\varepsilon|^{-\dot{\gamma}}\,\hat{g}^{-\frac{\gamma-\dot{\gamma}}{\varphi}} \qquad$ pour $|\varepsilon| \ll \varepsilon^*$

$\times$ Pour $|\varepsilon| \gg \varepsilon^*$ seule l'équation (3.5.3) est valable. Dans ce cas, $\varepsilon \simeq t$ et on a :

(3.5.6) $\quad \chi_{//}(t, 0, \hat{g}) = \dot{\chi}_{//}(\varepsilon, 0 ; \hat{g}) = \varepsilon^{-\gamma}\,\chi_{//}(1,0,0)$

b) Susceptibilité perpendiculaire

En présence d'un champ magnétique transverse (H_x ou H_y) seule la relation (3.5.3) s'applique. On obtient donc :

$$\chi_{\perp}(t, 0, \hat{g}) = |t|^{-\gamma}\,\chi_{\perp}(1, 0, \frac{\hat{g}}{|t|^{\varphi}})$$

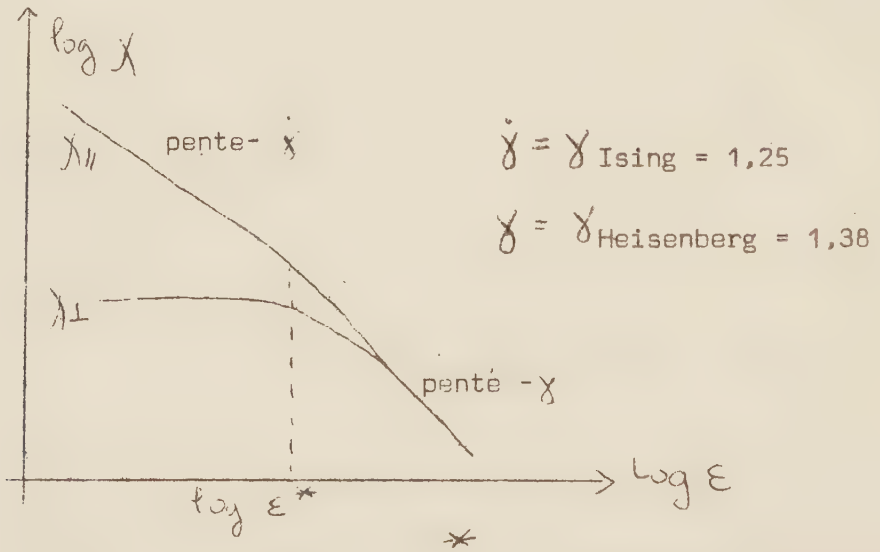
* Si T tend vers $T_c(\hat{g})$, t tend vers t_c et $g/|t|^{\varphi}$ tend vers $g/|t_c|^{\varphi} = c^{-\varphi}$.
donc $\chi_\perp(t_c, 0, \hat{g}) \sim \hat{g}^{-\gamma/\varphi}$

La susceptibilité perpendiculaire reste finie à T_c.

* Si $\varepsilon \gg \varepsilon^*$ le traitement est le même que pour $\chi_{//}$ et on obtient :

$$\chi_\perp(\varepsilon, 0 ; \hat{g}) = \varepsilon^{-\gamma}\, \chi_\perp(1, 0, 0)$$

En conclusion, si on trace log χ en fonction de log ε (figure ci-dessous), la courbe représentative de $\chi_{//}$ présente deux parties droites raccordées par une partie courbée.
Pour $\varepsilon \ll \varepsilon^*$ la pente est $-\dot{\gamma}$; pour $\varepsilon \gg \varepsilon^*$ la pente est $-\gamma$.
La courbe représentative de $\chi_\perp$ se confond avec celle de $\chi_{//}$ pour $\varepsilon \gg \varepsilon^*$ et $\chi_\perp$ devient indépendante de ε pour $\varepsilon \ll \varepsilon^*$.



$\dot{\gamma} = \gamma_{\text{Ising}} = 1{,}25$

$\gamma = \gamma_{\text{Heisenberg}} = 1{,}38$

La température de cross-over ε^* est à peu près la température où la courbure de $\chi_\perp$ est maximale.

Le cross-over est donc en principe facile à mettre en évidence simplement en comparant les comportements de $\chi_{//}$ et $\chi_\perp$.

Références

Als-Nielsen J., Dietrich O.W., Kunnmann W., Passell L. (1971) Phys. Rev. Lett. 27, 741.

Bekner D.D., Litster J.D.(1973). Proceedings of 18th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (Am. Inst. of Phys. New York) p. 894.

Essam J.W., Fisher M.E. (1963) J. Chem. Phys. 38, 802.

Griffiths R.B. (1965) J. Chem. Phys. 43, 1958.
(1967) Phys. Rev. 158, 176.

Handler P., Mapother D.E., Rayl M. (1967) Phys. Rev. Lett. 19, 356.

Hankey A., Stanley H.E. (1972) Phys. Rev. B, 6, 3515.

Ho J.T., Litster J.D. (1969) J. of Appl. Phys. 40, 1270.
(1969) Phys. Rev. Lett. 22, 603.

Van der Hoeven B.J.C., Teaney D.T., Moruzzi V.L. (1968) Phys. Rev. Lett. 20, 719.

Kadanoff L.P., Götze W., Hamblen D., et coll. (1967) Rev. of Mod. Phys. 39, 395.

Kouvel J.S., Comly J.B. (1968) Phys. Rev. Lett. 20, 1237.

Jasnow D., Wortis M. (1968) Phys. Rev. 176, 739.

Landau L., Lifchitz E. (1967) Physique Statistique, p. 512, éditions MIR, Moscou.

Menyuk N., Dwight K., Reed T.B. (1971) Phys. Rev. B, 3, 1689.

Milošević S., Stanley H.E. (1972) Phys. Rev. B 6, 1002.
(1973) Ecole d'été "Enrico Fermi", Varenna, Italie.

Noakes J.E., Arrott A. (1967) J. of Appl. Phys. 38, 973.

Pfeuty P., Jasnow D., Fisher M.E. (1974) Phys. Rev. B, 10, 2088.

Riedel E.K., Wegner F.J. (1969) Z. Phys. 225, 195.

Rushbrooke G.S. (1963) J. Chem. Phys. 39, 842.

Teaney D.T. (1965) Phys. Rev. Lett. 14, 898.

Widom B. (1965) J. Chem. Phys. 43, 3892 et 3898.

Wilson K.G. (1971) Phys. Rev. B, 4, 3174.

Chapitre 4

ANISOTROPIE

D'après Miedema et coll. (1965), les propriétés magnétiques des sels ayant la structure de $K_2 Cu Cl_4, 2H_2O$ sont assez bien expliquées par le modèle de Heisenberg à 3 dimensions avec un réseau cubique centré et un spin $\frac{1}{2}$. Mais les expériences de Suzuki et Watanabe (1967 et 1971) sur $Cu(NH_4)2 Br_4, 2H_2O$ et les nôtres révèlent la présence d'une petite anisotropie axiale équivalente à 0° K, à un champ d'anisotropie de 0,6 % du champ d'échange pour les bromures et 0,3 % pour le chlorure.

I. Origine de l'anisotropie

L'interaction entre deux spins de cuivre $S = \frac{1}{2}$ comprend, d'une part, l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques portés par les cuivres, d'autre part, l'interaction d'échange. Il n'existe pas d'anisotropie locale pour un spin $\frac{1}{2}$.

Suzuki et Watanabe (1967) ont calculé que l'anisotropie de l'interaction dipolaire est inférieure à 10e à 0K, beaucoup trop faible pour expliquer l'anisotropie observée. Il en résulte que celle-ci ne peut être qu'une anisotropie d'échange.

Une théorie générale de l'interaction d'échange anisotrope dans les isolants a été développée par Anderson (1959). Il étudie systématiquement les effets du couplage spin-orbite sur les divers mécanismes de l'interaction de superéchange dans les isolants. Finalement, l'Hamiltonien d'échange entre deux spins $\frac{1}{2}$, $\vec{S_1}$ et $\vec{S_2}$ est une forme bilinéaire en $\vec{S_1}$ et $\vec{S_2}$

$$H_{12} = -J\vec{S_1}\vec{S_2} + \vec{S_1} \| K_A \| \vec{S_2} + \vec{S_1} \| K_S \| \vec{S_2}$$ (Moriya T., 1963)

$-J.\vec{S_1}\vec{S_2}$ est l'Hamiltonien de Heisenberg.

$\| K_S \|$ et $\| K_A \|$ sont deux tenseurs respectivement symétriques et antisymétriques.

La partie antisymétrique de l'échange est appelée couplage de Dzyaloshinski-Moriya (DM) : on l'écrit généralement sous la forme $\vec{d}(\vec{S_1} \wedge \vec{S_2})$

d est de l'ordre de $\frac{\Delta g}{g}$. J

Le terme $\vec{S_1} \| K_s \| \vec{S_2}$ peut toujours s'écrire par un choix judicieux des de coordonnées : $K_x S_{1x} S_{2x} + K_y S_{1y} S_{2y} + K_z S_{1z} S_{2z}$: il représente ce qu'on appelle l'interaction pseudo-dipolaire (Van Vleek, 1951).

K_s est de l'ordre de $(\frac{\Delta g}{g})^2$ J

1) Couplage Dzyaloshinski-Moriya

Les symétries du réseau cristallin imposent certaines conditions au vecteur $\vec{d}$; parmi lesquelles :

- d = 0 s'il existe un centre d'inversion au milieu du segment qui joint les ions 1 et 2.
- S'il existe un plan de symétrie contenant les ions 1 et 2, $\vec{d}$ est perpendiculaire à ce plan.

Dans le cas de $Cu K_2 Cl_4 2H_2O$ et des sels analogues, le réseau est tétragonal centré avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Le couplage DM entre les ions situés aux coins d'une maille tétragonale est nul. Par contre, entre un ion situé au coin et un ion situé au centre de la maille, il n'est pas nul. On a la disposition suivante pour l'interaction de l'ion situé en 000 avec ses voisins (d'après Moriya, 1963).

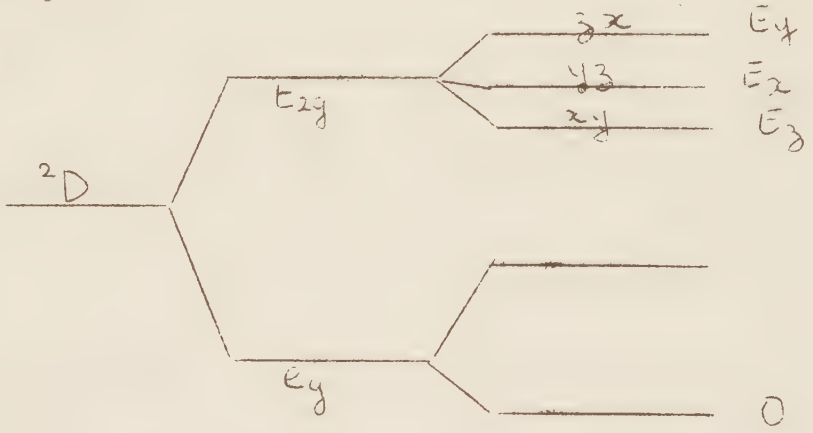
position du voisin	direction de d	Grandeur algébrique de d
$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	(1 $\bar{1}$ 0)	$\pm$ d
$-\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	(1 $\bar{1}$ 0)	$\pm$ d
$-\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	(1 1 0)	$\pm$ d
$\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	(1 1 0)	$\pm$ d

Si on suppose qu'à 0 K il existe deux sous-réseaux d'aimantations différentes regroupant, l'un tous les ions situés aux coins des cellules tétragonales, l'autre ceux situés aux centres de ces cellules, on constate

qu'à cause des symétries du cristal les couplages D.M s'annulent deux à deux. La configuration à deux sous-réseaux a alors une énergie supérieure à celle où tous les spins sont parallèles. On en conclut que le couplage D.M ne joue aucun rôle, du moins à basse température. En particulier il ne peut pas être la cause de l'anisotropie . La seule cause restante est l'interaction pseudo-dipolaire. A priori on voit que son ordre de grandeur est bon puisque $K_s \simeq \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 J \simeq 10^{-2} J$.

2) Mécanismes de l'échange pseudo-dipolaire

L'état fondamental de l'ion libre Cu^{++} de configuration $3d^9$ est en bonne approximation un état ^2D, c'est-à-dire $L = 2$, $S = \frac{1}{2}$. Dans un cristal, la composante cubique du champ cristallin supposée prépondérante, sépare ce niveau en un doublet et un triplet d'énergie plus élevée. La dégénerescence de ces deux niveaux est levée par les composantes tétragonale et orthorombique du champ cristallin. Le couplage spin-orbite est une perturbation par rapport au champ cristallin. Il ne reste alors que la dégénérescence de Kramers en l'absence de champ magnétique. (Abragam et Bleaney, 1970).



ion libre + champ cubique + champ orthorhombique

Le couplage spin-orbite a pour effet de mélanger dans l'état fondamental les fonctions d'ondes des niveaux e_g et t_{2g}. Les deux composantes de Kramers du fondamental sont des mélanges d'état de spin + et d'état de spin - : le moment orbital n'est pas complètement bloqué.

A basse température, et dans le cas où l'interaction d'échange est beaucoup plus faible que l'énergie du premier niveau excité, tous les ions se trouvent dans l'état fondamental, et on peut considérer que

chacun d'eux est alors un système à deux niveaux, c'est-à-dire équivalent à un spin fictif pur $\sigma = \frac{1}{2}$ donc L = 0, avec un facteur de Landé g légèrement différent de 2.

L'Hamiltonien qui représente l'ensemble des ions Cuivre s'écrit, en rangeant les différents termes par ordre décroissant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{champ cristallin}} + \mathcal{H}_{\text{spin-orbite}} + \mathcal{H}_{\text{échange}}$$

où $\mathcal{H}_{\text{spin-orbite}} = \sum_i \lambda \vec{L_i}.\vec{S_i}$

$\mathcal{H}_{\text{échange}}$ est l'Hamiltonien de Heisenberg $\quad -J \sum_{ij} \vec{S_i} \vec{S_j}$

$\vec{S_i}$ est le spin réel du ième ion Cu^{2+} .

$\sum_{ij}$ signifie somme sur tous les couples ij de premiers voisins.

On calcule l'Hamiltonien total dans le cas où les ions sont tous dans l'état fondamental. Les termes de champ cristallin et de couplage spin-orbite donnent une constante qui sera prise comme origine de l'énergie. L'Hamiltonien d'échange est une perturbation et on montre qu'il peut s'écrire en fonction des spins fictifs :

$$(4.1.1) \qquad \mathcal{H}_{\text{échange}} = -\sum_{ij} (J_x \sigma_{ix} \sigma_{jx} + J_y \sigma_{iy} \sigma_{jy} + J_z \sigma_{iz} \sigma_{jz})$$

où à priori J_x, J_y et J_z sont différents de J.

L'Hamiltonien total se réduit à $\mathcal{H}_{\text{échange}}$: l'ensemble des ions se comporte comme un ensemble de spins $\frac{1}{2}$ liés par un échange anisotrope.

3) Calcul de J_x, J_y, J_z

Dans ce paragraphe nous faisons un calcul approximatif pour montrer que l'ordre de grandeur de l'anisotropie due à l'interaction pseudodipolaire est bien celui de l'anisotropie mesurée.

Les axes locaux d'un ion Cu^{2+}, ou axes du champ cristallin, sont X,Y,Z. On choisit comme vecteurs de base de l'espace des états, les vecteurs propres communs à $\vec{L}^2$, $\vec{S}^2$, L_z et S_z notés $|M_L, \pm\rangle$. Par exemple $|1-\rangle$ signifie L = 2, S = $\frac{1}{2}$, $M_L = 1$ $M_S = -\frac{1}{2}$. Puis on construit une nouvelle base dont les vecteurs sont conjugués de Kramers deux à deux.

$$|0^{\pm}\rangle \qquad |a+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-2+\rangle - |2+\rangle)$$

$$|b^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2^{\pm}\rangle + |-2^{\pm}\rangle) \qquad |a-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2-\rangle - |-2-\rangle)$$

$$|c^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1^{\pm}\rangle + |-1^{\pm}\rangle) \qquad |d+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1+\rangle - |1+\rangle)$$

$$|d-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1-\rangle - |-1-\rangle)$$

Les parties angulaires des fonctions d'ondes associées aux états ci-dessus sont proportionnelles à

$x^2 - y^2$ pour $|b^{\pm}\rangle$ — xy pour $|a^{\pm}\rangle$

$3z^2 - r^2$ pour $|0^{\pm}\rangle$ — yz pour $|c^{\pm}\rangle$

zx pour $|d^{\pm}\rangle$

Dans un champ cristallin à symétrie tétragonale, l'état fondamental de l'ion cuivre est un mélange des états $|0\rangle$ et $|b\rangle$ (voir appendice A).

état fondamental d'énergie D	$\cos\varphi\,\lvert b+\rangle + \sin\varphi\,\lvert 0+\rangle$	et conjugué de Kramers	
1er état excité	$\cos\varphi\,\lvert 0+\rangle - \sin\varphi\,\lvert b+\rangle$	"	"
3 autres états excités d'énergie	E_z $\lvert a+\rangle$	"	"
	E_x $\lvert c+\rangle$	"	"
	E_y $\lvert d+\rangle$	"	"

φ est un paramètre dépendant du champ cristallin $-\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq +\frac{\pi}{2}$

L'Hamiltonien de couplage spin-orbite $\lambda \vec{L}.\vec{S}$ est traité comme une perturbation :

$$\lambda \vec{L}.\vec{S}(\cos\varphi\,|b+\rangle + \sin\varphi\,|0+\rangle) = -\lambda\cos\varphi\,|a+\rangle + \frac{\lambda}{2}(\cos\varphi + \sqrt{3}\sin\varphi)|c-\rangle - \frac{\lambda}{2}(\cos\varphi - \sqrt{3}\sin\varphi)|d-\rangle$$

Au premier ordre en λ, les deux états du doublet de Kramers fondamental sont :

(4.1.3)
$$\begin{cases} |\psi\rangle = N[\cos\varphi\,|b+\rangle + \sin\varphi\,|0+\rangle + \gamma|a+\rangle - \alpha|c-\rangle + \beta|d-\rangle] \\ \text{et} \\ |\bar{\psi}\rangle = N[\cos\varphi\,|b-\rangle + \sin\varphi\,|0-\rangle + \gamma|a-\rangle - \alpha|c+\rangle + \beta|d+\rangle] \end{cases}$$

avec (4.1.4)
$$\begin{cases} \alpha = \frac{\lambda}{2E}(\cos\varphi + \sqrt{3}\sin\varphi) \\ \beta = \frac{\lambda}{2E}(\cos\varphi - \sqrt{3}\sin\varphi) \\ \gamma = \frac{\lambda}{E}\cdot\cos\varphi \end{cases}$$

N est un facteur de normalisation : $N^{-2} = 1 + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$.

Dans les équations (4.1.4) on a fait l'hypothèse que E_X, E_Y, E_Z sont peu différents les uns des autres et égaux à E.

$E_X \simeq E_Y \simeq E_Z \simeq E$

Le tenseur g, diagonal à cause de la symétrie tétragonale a été calculé par Bleaney et coll. (1955). Au premier ordre en λ on obtient les expressions suivantes :

(4.1.5)
$$\begin{cases} g_x = 2 - \frac{8E}{\lambda}\alpha^2 = 2 - \frac{2\lambda}{E}(\cos\varphi + \sqrt{3}\sin\varphi)^2 \\ g_Y = 2 - \frac{8E}{\lambda}\beta^2 = 2 - \frac{2\lambda}{E}(\cos\varphi - \sqrt{3}\sin\varphi)^2 \\ g_z = 2 - \frac{8E}{\lambda}\gamma^2 = 2 - \frac{8\lambda}{E}\cos^2\varphi \end{cases}$$

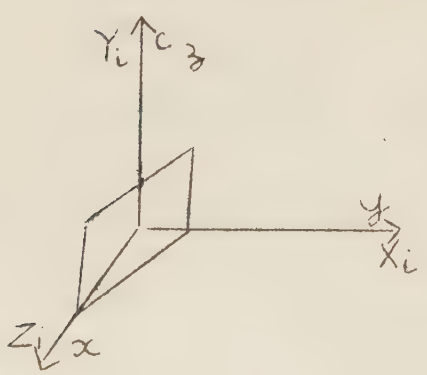
$|\psi\rangle$ et $|\bar{\psi}\rangle$ sont les deux états du spin fictif $\vec{\sigma}$

Il est facile d'écrire les matrices qui représentent S_z, S^+ et S^- dans le sous-espace engendré par $|\psi\rangle$ et $|\bar{\psi}\rangle$.

(4.1.6)
$$S_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - C & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} + C \end{pmatrix} \quad S^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1-A-B \\ B-A & 0 \end{pmatrix} \quad S^- = \begin{pmatrix} 0 & B-A \\ 1-A-B & 0 \end{pmatrix}$$

avec $A = \frac{\beta^2 + \gamma^2}{1 + \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$ B et C se déduisent de A par permutation circulaire sur $\alpha\ \beta\ \gamma$.

Cas de $K_2 Cu Cl_4, 2H_2O$



Pour un cuivre i, les axes locaux X_i Y_i Z_i sont choisis tels que $g_Z = 2{,}35$ $g_Y = 2{,}06$ $g_X = 2{,}12$ (Abe et coll., 1954, Kennedy et coll., 1970)

Les axes locaux du cuivre voisin j sont tournés de 90° autour de c, c'est-à-dire :

$$\vec{Z}_j = \vec{X}_i \qquad \vec{X}_j = -\vec{Z}_i \qquad \vec{Y}_j = \vec{Y}_i$$

$$\vec{S}_i\vec{S}_j = S_{iY}S_{jY} + S_{iX}S_{jZ} - S_{iZ}S_{jX}$$

$$= -\frac{1}{4}\left[S_i^+S_j^+ + S_i^-S_j^- - S_i^+S_j^- - S_i^-S_j^+\right] + \frac{1}{2}(S_i^+ + S_i^-)\,S_{jZ} - \frac{1}{2}S_{iZ}\,(S_j^+ + S_j^-)$$

La matrice qui représente $\vec{S}_i\vec{S}_j$ dans l'espace produit des deux doublets de Kramers des atomes i et j s'écrit :

$$\begin{array}{c} |\psi_i\psi_j\rangle \quad |\bar\psi_i\bar\psi_j\rangle \quad |\bar\psi_i\psi_j\rangle \quad |\psi_i\bar\psi_j\rangle \\ \begin{pmatrix} 0 & -\nu & \mu & -\mu \\ -\nu & 0 & \mu & -\mu \\ \mu & \mu & 0 & \nu \\ -\mu & -\mu & \nu & 0 \end{pmatrix} \end{array} \qquad \text{où } \nu = \frac{1}{4}(1-2b)^2$$

$$\mu = \frac{1}{4}(1-2C)(1-2A)$$

Faisons le changement de base

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\psi_i\psi_j\rangle - |\bar\psi_i\bar\psi_j\rangle\right)$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\bar\psi_i\psi_j\rangle + |\psi_i\bar\psi_j\rangle\right)$$

$$|3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\psi_i\psi_j\rangle + |\bar\psi_i\bar\psi_j\rangle\right)$$

$$|4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\bar\psi_i\psi_j\rangle - |\psi_i\bar\psi_j\rangle\right)$$

$$(4.1.7) \qquad \vec{S}_i\vec{S}_j = \begin{array}{c} |1\rangle \quad |2\rangle \quad |3\rangle \quad |4\rangle \\ \begin{pmatrix} \nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \nu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\nu & 2\mu \\ 0 & 0 & 2\mu & -\nu \end{pmatrix} \end{array}$$

Le spin fictif $\vec{\sigma}_i$ se déduit du spin réel $\vec{S}_i$ par un tenseur $\|\eta\|$ qui est diagonal à cause des symétries du cristal. Ce spin est repéré par les axes xyz fixes par rapport au cristal. L'axe c étant particulier, on choisit z = c , puis x = Z_i , y = X_i : on a donc les relations :

$$S_{iX} = \eta_y \sigma_{iy} \qquad S_{jX} = -\eta_y \sigma_{jx}$$

$$S_{iY} = \eta_z \sigma_{iz} \qquad S_{jY} = \eta_z \sigma_{jz}$$

$$S_{iZ} = \eta_x \sigma_{ix} \qquad S_{jZ} = \eta_x \sigma_{jy}$$

$$\vec{S}_i\vec{S}_j = \eta_z^2 \sigma_{iz}\sigma_{jz} + \eta_x\eta_y(\sigma_{iy}\sigma_{jy} + \sigma_{ix}\sigma_{jx})$$

La matrice qui représente $S_i S_j$ dans la base des vecteurs propres communs à σ_{iz} et σ_{jz} s'écrit :

$$(4.1.8) \qquad \vec{S_i}\vec{S_j} = \begin{pmatrix} \frac{\eta_z^2}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\eta_z^2}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\eta_z^2}{4} & \frac{\eta_x \eta_y}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\eta_x \eta_y}{2} & -\frac{\eta_z^2}{4} \end{pmatrix}$$

Les matrices (4.1.8) et (4.1.7) sont égales, donc :

$\eta_z^2 = 4\nu = (1-2B)^2 \qquad \eta_x \eta_y = 4\mu = (1-2C)(1-2A)$

Dans le cas où tous les ions sont dans le niveau fondamental, l'Hamiltonien total se réduit à :

$$\mathcal{H}_0 = -J \sum_{ij} (\eta_z^2 \sigma_{iz}\sigma_{jz} + \eta_x \eta_y \sigma_{ix}\sigma_{jx} + \eta_x \eta_y \sigma_{iy}\sigma_{jy})$$

$$= -\sum_{ij} (J_z \sigma_{iz}\sigma_{jz} + J_{xy}(\sigma_{ix}\sigma_{jx} + \sigma_{iy}\sigma_{jy}))$$

où $\quad J_z = J.\eta_z^2$

$J_{xy} = J.\eta_x.\eta_y$

Pour calculer numériquement J_z et J_{xy} il faut connaître A, B et C. C'est-à-dire α β et γ.

Pour $K_2 CuCl_4, 2H_2O$ les valeurs expérimentales sont (Kennedy et coll., 1970)

$g_X = 2,12 \qquad g_Y = 2,06 \qquad g_Z = 2,35$

On reporte ces valeurs dans le système (4.1.5) à deux inconnues et trois équations.

$$\begin{cases} g_X + g_Y - 4 = -\frac{4\lambda}{E}(\cos^2\varphi + 3\sin^2\varphi) = -\frac{4\lambda}{E}(2 - \cos 2\varphi) \\ g_Z - 2 = -\frac{4\lambda}{E}(1 + \cos 2\varphi) \end{cases}$$

d'où $\begin{cases} \cos 2\varphi = \frac{2g_Z - g_X - g_Y}{g_X + g_Y + g_Z - 6} \\ -\frac{\lambda}{E} = \frac{g_Z - 2}{4(1 + \cos 2\varphi)} \end{cases}$

Il y a deux solutions $\begin{cases} \varphi = 5,57° \\ -\frac{\lambda}{E} = 0,0442 \end{cases}$ et $\begin{cases} \varphi = -5,57° \\ -\frac{\lambda}{E} = 0,0442 \end{cases}$

Celle qui convient est la première. On constate que le système (4.1.5) est bien cohérent.

$\alpha = -0,0257$ $\quad A = 2,26.10^{-3}$ $\quad \cos\varphi = 0,9953$

$\beta = +0,0183$ $\quad B = 2,59.10^{-3}$ $\quad \sin\varphi = 0,0971$

$\gamma = -0,0440$ $\quad C = 9,92.10^{-4}$

Finalement le calcul donne :

$\eta_z^2 = 0,9897$ $\qquad \eta_x \eta_y = 0,9935$

c'est-à-dire que si on considère uniquement l'interaction entre premiers voisins, le cristal possède un plan de facile aimantation perpendiculaire à l'axe z = c. L'anisotropie d'échange calculée est de l'ordre de 4.10^{-3}, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'anisotropie observée.

Kleemann (1974) a déterminé le spectre d'absorption optique de $K_2 Cu Cl_4, 2H_2O$ de 0,32 à 2,6 μ (figure 4.1.). On y voit une raie intense très large contenant les trois transitions d'énergie E_X, E_Y et E_Z ; son nombre d'onde moyen est :

$E \simeq 12000 \text{ cm}^{-1}$

On en déduit que $\lambda = -530 \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de celle de -490 cm^{-1} proposée par Klaassen (1973).

Cas de $Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$

Pour $Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$, un calcul identique n'est pas possible car on ne connait que la valeur moyenne $\frac{1}{2}(g_X + g_Z)$ des composants g_X et g_Z du tenseur g. Mais a priori les résultats du calcul sont identiques à ceux de $Cu K_2 Cl_4, 2H_2O$ et, donc, contraires au fait que l'axe de facile aimantation est parallèle à c. En fait le calcul ci-dessus est très approximatif et ne peut donner qu'un ordre de grandeur de l'anisotropie due à l'interaction pseudo-dipolaire. Il ne tient pas compte de la nature des atomes qui participent au super échange entre cuivres voisins. Les ions Br^- jouent dans l'échange un rôle plus important que les ions Cl^-, ce qui se traduit par une intégrale d'échange deux fois plus grande chez les bromures que chez le chlorure.

II. Effet de l'anisotropie d'échange sur l'aimantation à basse température (Velu et coll., 1972)

1) Anisotropie uniaxiale

Loly (en 1968), utilisant une méthode de renormalisation d'ondes de spins, et Cooke (1970) utilisant les fonctions de Green, ont calculé la courbe d'aimantation spontanée pour $T < 0{,}5\ T_c$ d'un modèle d'Heisenberg de spin 1/2, avec des interactions entre seconds voisins et pour un réseau cubique centré.

J'ai repris les calculs de renormalisation du spectre des ondes de spins, mais cette fois-ci en tenant compte d'une faible anisotropie uniaxiale parallèle à z du type anisotropie d'échange. L'Hamiltonien de départ est :

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}\, \vec{S_i}\, \vec{S_j} - \sum_{ij} K_{ij}\, S_{iz}\, S_{jz}$$

$J_{ij} = J_1$ si les atomes i et j sont premiers voisins
$J_{ij} = J_2$ si les atomes i et j sont seconds voisins
$J_{ij} = 0$ pour les autres couples i, j.

$K_{ij} = K_1 \ll J_1$ si i et j sont premiers voisins
$K_{ij} = K_2 \ll J_2$ si i et j sont seconds voisins
$K_{ij} = 0$ pour les autres couples i, j.

Dans le cas de l'anisotropie uniaxiale, K_1 et K_2 sont positifs ou nuls.

Après transformation de Maleev ou Holstein-Primakoff développée au second ordre, puis transformation de Fourier, $\mathcal{H}$ s'exprime en fonction des opérateurs habituels des magnons a_k^+ et a_k.

$$(4.2.1)\quad \mathcal{H} = E_0 + \sum_{\vec{k}} \omega_k a_k^+ a_k + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3 \vec{k}_4} V_{1234}\, a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ a_{k_3} a_{k_4}$$

$\sum_{\vec{k}}$ signifie somme sur tous les vecteurs d'ondes appartenant à la première zone de Brillouin

$$E_0 = -NS^2 \left[J(\vec{0}) + K(\vec{0}) \right]$$

$$\omega_k = 2S \left(J(\vec{0}) - J(\vec{k}) + K(\vec{0}) \right)$$

$$V_{1234} = \delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_4) \left(J(\vec{k}_1) - J(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) - K(\vec{k}_2 - \vec{k}_4) \right)$$

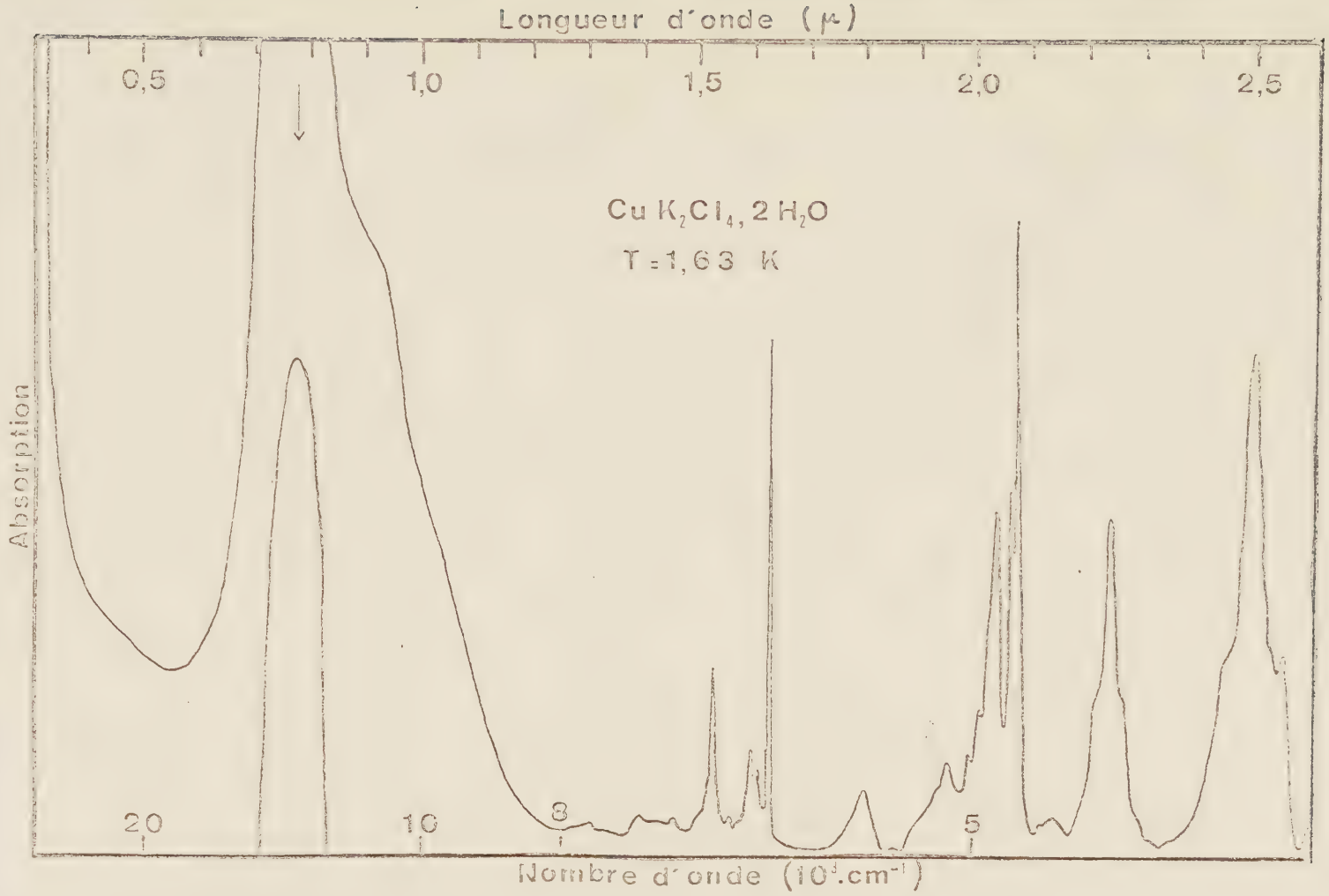


Fig. 4.1 - Spectre d'absorption optique de K_2 Cu Cl_4, $2H_2O$ (Kleemann, 1974). La partie supérieure de la grande raie est décalée vers le bas.

$$J(\vec{k}) = \sum_{\delta_i} \sum_{i} J_i e^{i\vec{k}\vec{\delta}_i} = J_1 \gamma_1(\vec{k}) + J_2 \gamma_2(\vec{k})$$
$$K(\vec{k}) = \sum_{\delta_i} \sum_{i} K_i e^{i\vec{k}\vec{\delta}_i} = K_1 \gamma_1(\vec{k}) + K_2 \gamma_2(\vec{k})$$
$$\gamma_i(\vec{k}) = \sum_{\delta_i} e^{i\vec{k}\vec{\delta}_i}$$

$\vec{\delta}_i$ représente un vecteur reliant deux premiers voisins si i = 1, deux seconds voisins si i = 2 : $\gamma_i(\vec{0})$ est le nombre de $i^{ème}$ voisins d'un cuivre donné. Dans l'expression (4.2.1) le terme en $a_k^+ a_k$ représente l'énergie des ondes de spins sans interaction, le dernier terme représente l'énergie d'interaction entre les ondes de spins dans les processus à deux magnons. Ce terme n'est important que s'il y a beaucoup de magnons, c'est-à-dire si la température est assez élevée : $T > 0{,}5\ T_c$.

On pose $\varepsilon_k^i = 2SJ_i\left[\gamma_i(\vec{0}) - \gamma_i(\vec{k})\right]$

$\varepsilon_k = \varepsilon_k^1 + \varepsilon_k^2$ est l'énergie d'une onde de spin isolée dans un cristal sans anisotropie. En présence d'anisotropie cette énergie devient :

(4.2.2) $\omega_k = \varepsilon_k + 2SK(\vec{0})$

On voit que, à basse température, c'est-à-dire lorsque les interactions entre ondes de spins sont négligeables, l'anisotropie uniaxiale peut être décrite par un champ magnétique H_A parallèle à z appelé champ d'anisotropie.

(4.2.3) $g_z \mu_B H_A = 2SK(\vec{0})$

A) Méthode de renormalisation de M. Bloch (1962)

Le terme d'interaction entre ondes de spins est une perturbation par rapport au terme précédent. Dans un calcul au premier ordre, en négligeant les dégénérescences éventuelles, on peut donc le réduire à ses termes diagonaux, c'est-à-dire les termes en $a_k^+ a_k\ a_{k'}^+ a_{k'}$:

$$\mathcal{H} = E_0 + \sum_k \omega_k a_k^+ a_k + \frac{1}{N} \sum_{kk'} \left[J(\vec{k}) + J(\vec{k}') - J(\vec{k}-\vec{k}') - J(\vec{0}) - K(\vec{k}-\vec{k}') - K(\vec{0})\right] a_k^+ a_k a_{k'}^+ a_{k'}$$

M. Bloch a montré que l'on peut réécrire $\mathcal{H}$ sous la forme

$$\mathcal{H} = E_0 + \sum_k a_k^+ a_k \tilde{\omega}_k$$

avec $\tilde{\omega}_k = \omega_k + \frac{2}{N} \sum_{k'} \left[J(\vec{k}) + J(\vec{k}') - J(\vec{k}-\vec{k}') - J(\vec{0}) - K(\vec{k}-\vec{k}') - K(\vec{0})\right] n_{k'}$

(4.2.4) où $n_k = \langle a_k^+ a_k \rangle = \left[\exp \frac{\tilde{\omega}_k}{k_B T} - 1\right]^{-1}$

Dans un réseau cubique $J(\vec{k})$ vérifie la relation (Loly 1971)

$$\sum_{k'} J(\vec{k}-\vec{k}')n_{k'} = \sum_i J_i \frac{\gamma_i(\vec{k})}{\gamma_i(0)} \sum_{k'} n_{k'} \gamma_i(\vec{k}')$$

$K(\vec{k})$ vérifie une relation identique

$$\tilde{\omega}_k = \varepsilon_k^1 + \varepsilon_k^2 + 2S\,K(\vec{0}) - \frac{1}{NS}\sum_i \varepsilon_k^i \sum_{k'}\left(1 - \frac{\gamma_i(\vec{k}')}{\gamma_i(\vec{0})}\right) n_{k'}$$

$$+ \frac{2}{N} K(\vec{0}) \frac{\gamma_i(k)}{\gamma_i^2(0)} \sum_{k'} n_{k'} \gamma_i(\vec{k}') - \frac{2}{N} K(\vec{0}) \sum_{k'} n_{k'}$$

(4.2.5) $$\tilde{\omega}_k = \alpha_1(T)\,\varepsilon_k^1 + \alpha_2(T)\,\varepsilon_k^2 + 2S \sum_i K_i \gamma_i(\vec{0}) \beta_i(\vec{k}, T)$$

(4.2.6)
$$\begin{cases} \alpha_i(T) = 1 - \dfrac{1}{2NS^2 J_i \gamma_i(0)} \sum_{k'} n_{k'} \varepsilon_{k'}^i \\ \beta_i(\vec{k}, T) = 1 - \dfrac{1}{NS} \sum_{k'} \left(1 + \dfrac{\gamma_i(\vec{k})\gamma_i(\vec{k}')}{\gamma_i^2(\vec{0})}\right) n_{k'} \end{cases}$$

$\alpha_1(T)$ et $\alpha_2(T)$ ne dépendent pas de $\vec{k}$, mais il n'en est pas de même pour le facteur de renormalisation de l'anisotropie $\beta_i(\vec{k}, T)$. Ces coefficients de renormalisation sont liés par les équations implicites (4.2.6) où n_k dépend de α_i et β_i par l'intermédiaire de (4.2.4) et (4.2.5). L'aimantation spontanée relative est :

(4.2.7) $$m(T) = \frac{M(T)}{M(0)} = 1 - \frac{1}{NS} \sum_{k'} n_{k'}$$

B) Calcul de α_1, α_2 et β_i

Les sommes sur $\vec{k}'$ sont remplacées par des intégrales dans la première zone de Brillouin. Celle-ci est un dodecaèdre dont les faces sont des losanges. Elle se décompose en 48 tetraèdres égaux dont l'un est montré sur la figure 2. Ses sommets sont (000), $(\frac{2\pi}{a}\,;\,00)$, $(\frac{\pi}{a}\,,\,\frac{\pi}{a}\,,\,0)$ et $(\frac{\pi}{a}\,,\,\frac{\pi}{a}\,,\,\frac{\pi}{a})$.

La correspondance entre $\sum$ et intégrale est la suivante :

$$\frac{1}{NS}\sum_k \rightarrow \frac{48a^3}{8\pi^3} \int_{\text{tétraèdre}} d^3\vec{k} \qquad \text{car } S = \frac{1}{2}$$

a est le pas du réseau cubique

Il est facile de calculer $\gamma_1(\vec{k})$ et $\gamma_2(\vec{k})$

$$\frac{\gamma_1(\vec{k})}{\gamma_1(0)} = \cos\frac{a}{2}k_x \cdot \cos\frac{a}{2}k_y \cdot \cos\frac{a}{2}k_y$$

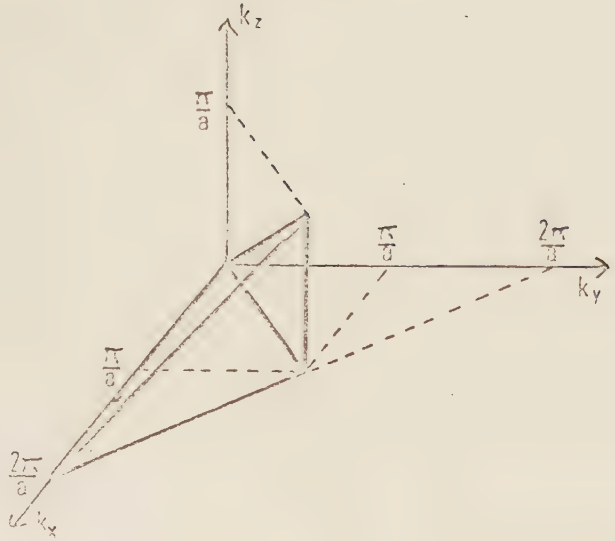


Fig. 4.2 - Volume d'intégration utilisé dans le calcul de α_1, α_2 et m. Il est égal au 1/48ème de la zone de Brillouin d'un réseau cubique centré.

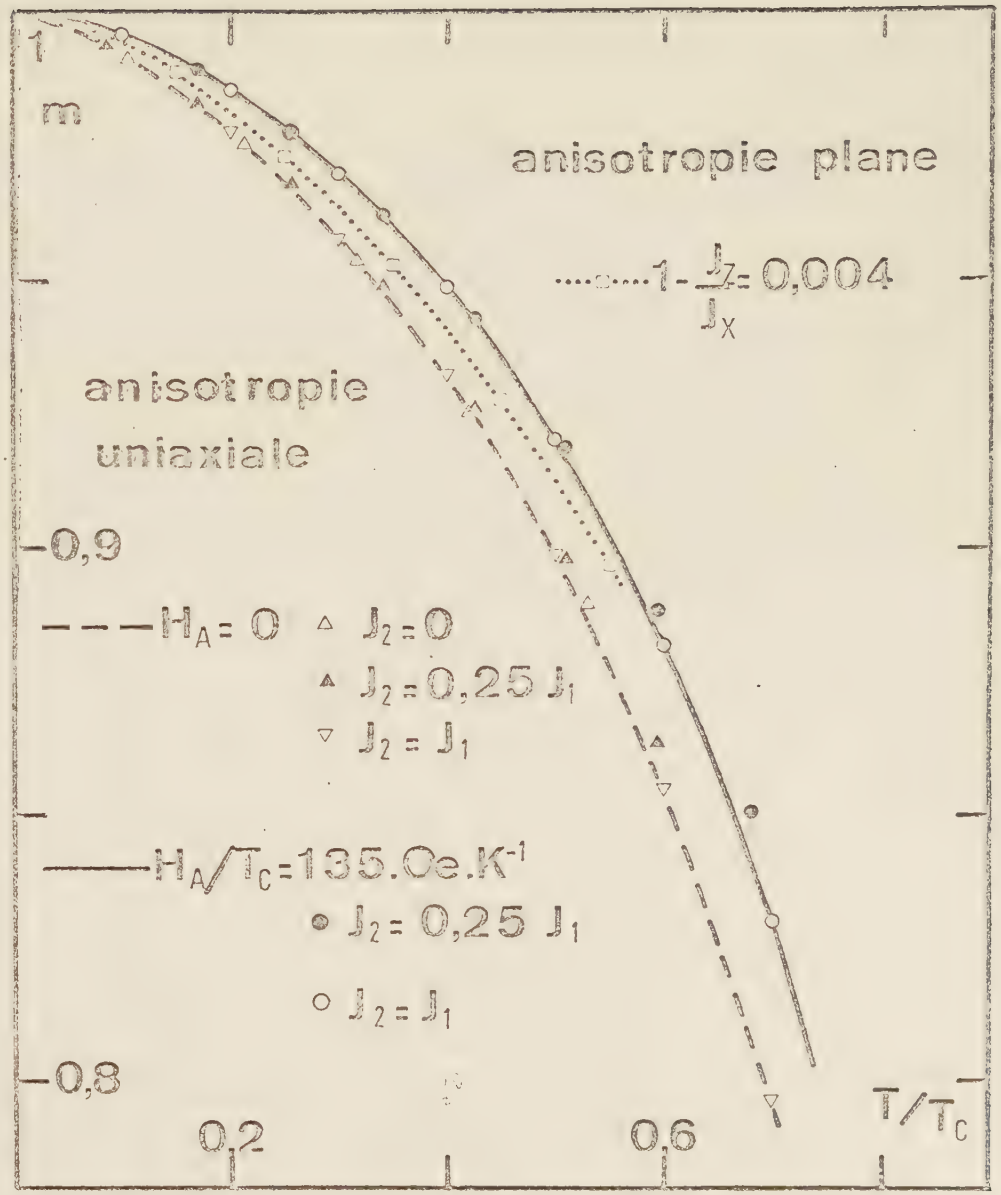


Fig. 4.3 - Courbes théoriques calculées pour diverses valeurs de l'anisotropie et du rapport J_2/J_1. Dans le cas de l'anisotropie uniaxiale, nous avons utilisé la méthode de renormalisation de M. Bloch (1962). Dans le cas de l'anisotropie plane, il n'y a pas de

$$\frac{\gamma_2(\vec{k})}{\gamma_2(0)} = \frac{1}{3}\left(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z\right)$$

A $T = 0$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta_i = 1$. Pour $T \ll T_c$ on utilise une méthode d'itération.

Les valeurs initiales sont $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta_i = 1$, puis on calcule n_k par les formules (4.2.5) et (4.2.4). On reporte ensuite n_k dans (4.2.6) pour calculer les nouvelles valeurs de α_1, α_2 et β. Le calcul serait trop long si on tenait compte des variations de β_i avec $\vec{k}$. On remarque que :

$$(4.2.8) \qquad \beta_i(\vec{k},T) = m(T) - \frac{\gamma_i(\vec{k})}{\gamma_i(0)}\left(\alpha_i(T) - m(T)\right)$$

et donc $2m(T) - \alpha_i(T) \leqslant \beta_i(\vec{k},T) \leqslant \alpha_i(T)$

soit $0{,}82 \leqslant \beta_i(k\,T) \leqslant 0{,}98$ pour $T = 0{,}5\ T_c$ en prenant les valeurs de $m(T)$ et $\alpha_i(T)$ calculées par Loly (1968) pour une anisotropie nulle. $\beta_i(\vec{k}\,T)$ reste donc très voisin de 1 pour $T < 0{,}5\ T_c$ et il diminue l'influence de l'anisotropie quand T croit. Or, si on calcule α_1 et α_2 en prenant $\beta_i = 1$, c'est-à-dire en exagérant l'effet de l'anisotropie, on constate à $T = 0{,}9\ T_c$ une différence de 1 % seulement avec les α_1 et α_2 calculés sans anisotropie.

Finalement pour $T < 0{,}5\ T_c$ les coefficients β_i sont une correction petite à un terme déjà petit au départ, et ils peuvent donc sans inconvénient être gardés égaux à 1.

Dans ces conditions, la méthode itérative décrite ci-dessus est convergente si le système (4.2.6) admet des solutions. Or, au dessus d'une température Tm voisine de T_c le système n'admet plus de solutions (Loly, 1971). Cette température Tm est repérée à 2 % près par la divergence de la méthode itérative. On constate que, compte tenu de l'incertitude, et en négligeant l'anisotropie ($\beta = 0$) Tm est compatible dans l'intervalle $0 \leqslant \frac{J_2}{J_1} \leqslant 0{,}25$ avec la température critique donnée par les développements en série à haute température (Dalton et Wood, 1965 et 1967, et Pirnie et coll., 1966).

$$(4.2.9) \qquad \frac{2k_B T_c}{J_1} = 5{,}11 + 4{,}95\ \frac{J_2}{J_1}$$

En réalité, la méthode de renormalisation des ondes de spin n'est pas appropriée pour calculer la température critique car les hypothèses faites ne sont plus valables pour T voisin de T_c. L'influence de l'ani-

sotropie sur la température critique a été étudiée par Pfeuty et coll. (1974). Une anisotropie relative de 6.10^{-3} augmente la température critique de 1,1 %. Cette augmentation est négligeable quand on se limite aux domaines de basse température $T < 0,5\ T_c$. Finalement, nous avons adopté la température critique donnée par la formule (4.2.9). Les calculs ont été faits sur Univac 1108. Les intégrales triples ont été calculées avec une précision de 0,2 % en prenant environ 100.000 points dans 1/48e de zone. Plusieurs courbes ont été tracées pour différentes anisotropies et différentes valeurs de $\frac{J_2}{J_1}$ comprises entre 0 et 1. (figure 4.3). On constate que la courbe d'aimantation spontanée à basse température ne dépend pratiquement pas du rapport $\frac{J_2}{J_1}$. Ce phénomène avait déjà été observé par Cooke (1970) dans le cas d'anisotropie nulle.

Finalement, la courbe d'aimantation dépend uniquement du rapport K_A/T_c.

2) Anisotropie plane

L'Hamiltonien de départ est le même que celui de l'anisotropie uniaxiale, mais K est alors négatif. Pour calculer m(T) dans ce cas, nous avons utilisé les résultats de Oguchi (1971). Il ne considère qu'une interaction entre premiers voisins et néglige les interactions entre ondes de spins (pas de renormalisation). L'énergie d'une onde de spin de vecteur d'onde $\vec{k}$ est :

$$\omega_k = 2SJ(\gamma_1(0) - (1 + \frac{|K|}{J})\ \gamma_1(\vec{k}))$$

La courbe m(T) est montrée sur la figure (4.3).

III. Effet de l'anisotropie sur la susceptibilité

1) Variation de la susceptibilité perpendiculaire avec la température dans le cas d'une anisotropie uniaxiale

L'Hamiltonien de départ $\mathcal{H}_0$ est celui du paragraphe II.1. On applique au système un petit champ magnétique $\vec{h}$ parallèle à l'axe O de sorte que le nouvel Hamiltonien s'écrit :

$$(4.3.1)\quad \mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j - \sum_{ij} K_{ij} S_{iz}S_{jz} - g_x\mu_B h \sum_i S_{ix}$$
$$= \mathcal{H}_0 - g_x\mu_B h \sum_i S_{ix}$$

h est suffisamment petit pour que le dernier terme soit une perturbation par rapport à $\mathcal{H}_o$. Nous avons vu dans le paragraphe II.1 que $\mathcal{H}_o$ peut se mettre sous la forme $E_o + \sum_k \tilde{\omega}_k a_k^+ a_k$

Appelons $| p_o, \ldots p_k \ldots \rangle$ le vecteur propre de $\mathcal{H}_o$ qui représente l'état où il y a p_o ondes de spin de vecteur d'onde 0, p_k ondes de spin de vecteur d'onde $\vec{k}$

$p_o, \ldots p_k$ sont des nombres entiers positifs ou nuls.

La matrice qui représente $\mathcal{H}_o$ dans la base formée par tous les $| p_o, \ldots p_k \rangle$ est diagonale. De plus, on a les relations habituelles.

$$a_k^+ a_k \, | p_o \ldots p_k \ldots \rangle = p_k \, | p_o \ldots p_k \rangle$$

$$a_k^+ \, | p_o \ldots p_k \ldots \rangle = \sqrt{p_k + 1} \, | p_o \ldots, p_k + 1, \ldots \rangle$$

$$a_k \, | p_o \ldots p_k \ldots \rangle = \sqrt{p_k} \, | p_o \ldots, p_k - 1, \ldots \rangle$$

et en particulier (4.3.2) $n_k = \langle a_k^+ a_k \rangle = \langle p_k \rangle$ la moyenne étant prise sur tous les états en équilibre statistique.

Après transformation de Holstein Primakoff, puis transformation de Fourier, l'Hamiltonien de perturbation V s'écrit en fonction des opérateurs a_k^+ et a_k jusqu'au terme à 3 opérateurs.

$$V = - g_x \mu_B h \sum_i S_{ix} =$$

$$= - g_x \mu_B h \frac{\sqrt{2SN}}{2} \left[(a_o^+ + a_o) - \frac{1}{4NS} \sum_{kk'} a_k^+ a_{k'}^+ a_{k+k'} - \frac{1}{4NS} \sum_{kk'} a_{k+k'}^+ a_k a_{k'} \right]$$

Pour calculer l'effet de cette perturbation, on fait les approximations suivantes :

- On fait le calcul de perturbation dans le cas non dégénéré. Cette approximation a déjà été faite dans le calcul de renormalisation de M. Bloch. On constate que V ne contient pas de termes diagonaux, et, donc, qu'il faut pousser le calcul au second ordre de la perturbation.

- Les termes à trois opérateurs sont petits par rapport aux termes à un opérateur. On ne gardera que ceux qui contiennent $a_k^+ a_k$ en facteur, c'est-à-dire les termes qui ne modifient qu'un seul nombre quantique p_k et qui ne mettent en jeu qu'une seule onde de spin. Ces termes sont ceux qui vérifient :

$$\vec{k} + \vec{k'} = \vec{k} \quad \text{ou} \quad \vec{k} + \vec{k'} = \vec{k'} \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \vec{k} = 0 \quad \text{ou} \quad \vec{k'} = 0$$

V devient alors :

$$(4.3.4) \quad V = - g_x \mu_B h \frac{\sqrt{2SN}}{2} (a_o + a_o^+) \left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k a_k^+ a_k\right)$$

Le calcul de la susceptibilité perpendiculaire est le suivant :

a) On calcule au premier ordre en V les états de base perturbés $|\overline{p_o, p_k}\rangle$

b) Puis on calcule $\langle \overline{p_o, p_k} | \sum_i S_{ix} | \overline{p_o p_k} \rangle$, valeur moyenne de $\sum_i S_{ix}$ dans les nouveaux états de base.

c) On calcule enfin la valeur moyenne statistique de $\sum_i S_{ix}$ notée $\langle \sum_i S_{ix} \rangle$ en sommant sur tous les états compte tenu de leur probabilité. L'aimantation parallèle à x est proportionnelle à $\langle \sum_i S_{ix} \rangle$.

a) Soit $\lambda = - g_x \mu_B h \frac{\sqrt{2SN}}{2}$

$$V|p_o p_k\rangle = \lambda \left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)\left[\sqrt{p_o+1}\,|p_o+1, p_k\rangle + \sqrt{p_o}\,|p_o-1, p_k\rangle\right]$$

Le vecteur propre perturbé s'écrit donc au premier ordre en λ

$$(4.3.5) \quad |\overline{p_o p_k}\rangle = |p_o p_k\rangle + \lambda \left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)\left[\frac{\sqrt{p_o}}{\omega_o}\,|p_o-1, p_k\rangle - \frac{\sqrt{p_o+1}}{\omega_o}\,|p_o+1, p_k\rangle\right]$$

b) $$\sum_i S_{ix} |\overline{p_o p_k}\rangle = \sqrt{\frac{2SN}{2}} \left\{\left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)\left(\sqrt{p_o}\,|p_o-1, p_k\rangle + \sqrt{p_o+1}\,|p_o+1, p_k\rangle\right)\right.$$

$$+ \lambda \left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)\left[p_o\left(1 + \frac{1}{2NS} - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right) - (p_o+1)\left(1 - \frac{1}{2NS} - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)\right] |p_o p_k\rangle$$

$$\left. + \text{termes en } |p_o-2, p_k\rangle \text{ et } |p_o+2, p_k\rangle \right\}$$

Les termes $\frac{1}{2SN}$ sont négligeables devant 1. Finalement :

$$\sum_i S_{ix} |\overline{p_o p_k}\rangle = \sqrt{\frac{2SN}{2}} \left\{\left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)\sqrt{p_o}\,|p_o-1, p_k\rangle + \sqrt{p_o+1}\,|p_o+1, p_k\rangle\right.$$

$$\left. - \frac{\lambda}{\omega_o} \left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)^2 |p_o p_k\rangle + \text{termes en } |p_o+2, p_k\rangle \text{ et } |p_o-2, p_k\rangle \right\}$$

et la valeur moyenne de $\sum_i S_{ix}$ dans l'état $|\overline{p_o p_k}\rangle$ est

$$(4.3.6) \quad \langle \overline{p_o, p_k} | \sum_i S_{ix} | \overline{p_o, p_k} \rangle = - \frac{\lambda}{\omega_o} \sqrt{2SN} \left(1 - \frac{1}{2NS} \sum_k p_k\right)^2$$

c) La probabilité de trouver le système dans l'état $|p_o, p_k\rangle$ est proportionnelle à $\exp(-\frac{1}{kT}\sum_k \tilde{\omega}_k p_k)$. A basse température les états les plus probables sont ceux de petits p_k de sorte que $\frac{1}{2NS}\sum_k p_k$ est $\ll 1$. On peut alors écrire :

$$\langle \overline{p_o p_k} \mid \sum_i S_{ix} \mid \overline{p_o p_k} \rangle = -\frac{\lambda}{\tilde{\omega}_o}\sqrt{2SN}\left(1-\frac{1}{NS}\sum_k p_k\right)$$

et $$\langle \sum_i S_{ix}\rangle = -\frac{\lambda}{\tilde{\omega}_o}\sqrt{2SN}\left(1-\frac{1}{NS}\sum_k \langle p_k\rangle\right) = -\frac{\lambda}{\tilde{\omega}_o}\sqrt{2SN}\left(1-\frac{1}{NS}\sum_k n_k\right)$$

(4.3.7) $$= -\frac{\lambda}{\tilde{\omega}_o}\sqrt{2SN}.m(T)$$

L'aimantation parallèle à x par unité de volume est donc :

$M_x = \frac{1}{V} g_x \mu_B \langle \sum_i S_{ix}\rangle = g_x^2 \mu_B^2 S n \frac{m}{\tilde{\omega}_o} h$ ou $n = \frac{N}{V}$ nombre de spins par unité de volume

D'après (4.3.5), (4.3.8) et (4.3.3) on peut écrire :

$$\tilde{\omega}_o = 2S\sum_i K_i \gamma_i(\vec{J})\, p_i(\vec{J},T) = 2S\sum_i K_i \gamma_i(\vec{J})\left(2m - \alpha_i(T)\right)$$

En remarquant que pour $T < 0{,}5\ T_c$ α_1 est très voisin de α_2, on obtient :

$$\tilde{\omega}_o \simeq g_z \mu_B H_A \left(2m(T) - \alpha_1(T)\right)$$

(4.3.8) $$\chi_x = \frac{M_x}{h} = g_x \mu_B S n \frac{g_x}{g_z}\frac{m}{2m-\alpha_1}\cdot\frac{1}{H_A}$$

Le facteur $\frac{m(T)}{2m(T) - \alpha_1(T)}$ donne la variation de χ_x en fonction de la température.

Celle-ci est représentée sur la figure en coordonnées réduites $\frac{\chi_x(T/T_c)}{\chi_x(0)}$

Comme tous les calculs d'ondes de spin, celui-ci n'est théoriquement valable qu'à basse température, c'est-à-dire $T < 0{,}5\ T_c$.
L'extrapolation de $\chi_x(T)$ à 0° K permet une évaluation de H_A.

2) Variation de la susceptibilité perpendiculaire à OK en fonction d'un champ appliqué

Le cristal est un ellipsoïde de volume unité d'axes Ox, Oy, Oz. Les facteurs démagnétisants respectifs sont notés N_x, N_y, N_z. A OK la théorie du champ moléculaire est exacte. On considérera donc que les spins sont des vecteurs classiques de longueur S. L'angle d'un spin avec l'axe Oz s'appelle θ. L'énergie du système comprend une partie microscopique représentant l'interaction entre spins et une partie macroscopique représentant l'interaction des spins avec le champ appliqué.

$$(4.3.9)\quad E = -\sum_{ij} J_{ij}\,\vec{S}_i\vec{S}_j - \sum_{ij} K_{ij}\,S_{iz}\,S_{jz} - \vec{M}\left(\vec{H} - \frac{\vec{H_D}}{2}\right)$$

$\vec{M}$ est l'intensité d'aimantation, $\vec{H}$ le champ appliqué, $\vec{H_D}$ le champ démagnétisant. Dans l'Hamiltonien (4.3.9), il s'agit d'une anisotropie uniaxiale, c'est-à-dire $J_z > J_x = J_y$. Le cas de l'anisotropie plane se traite exactement de la même façon : on a alors : $J_x = J_y > J_z$. Il suffit de remplacer $-\sum_{ij} K_{ij}\,S_{iz}\,S_{jz}$ par $+\sum_{ij} K_{ij}\,S_{ix}\,S_{jx}$. Tous les résultats suivants sont identiques à ceux relatifs à l'anisotropie uniaxiale. Quand H est nul, tous les spins sont parallèles à Oz, mais ils sont organisés en domaines de sorte que $\vec{M}$ est nulle. L'énergie par unité de volume est alors :

$$E_o = -S^2 \sum_{ij} (J_{ij} + K_{ij}) = -n\,S^2\,(J(\vec{0}) + K(\vec{0}))$$

a) H est parallèle à O_x

M_z est toujours nulle mais $M_x = n g_x \mu_B S_x = n g_x \mu_B S \sin\theta$ et $S_z = S\cos\theta$. Le champ démagnétisant est parallèle à O_x.

$$H_{Dx} = -N_x M_x$$

$$E = E_o + n K(0) S^2 (1 - \cos^2\theta) - n g_x \mu_B S \sin\theta \left(H_x - \frac{1}{2} N_x g_x \mu_B S n \sin\theta\right)$$

$$\mathcal{E} = \frac{E}{n g_x \mu_B S} = \mathcal{E}_o + \left(\frac{K(0)S}{g_x \mu_B} + \frac{1}{2} N_x g_x \mu_B S n\right)\sin^2\theta - \sin\theta . H_x$$

On appelle D_x l'intensité maximale du champ démagnétisant dans la direction O_x (4.3.10) $\quad D_x = N_x n g_x \mu_B S$

En utilisant la définition de H_A : $g_z \mu_B H_A = 2SK(\vec{0})$, on reécrit $\mathcal{E}$ sous la forme

$$(4.3.11)\quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{1}{2}\left(H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x\right)\sin^2\theta - \sin\theta . H_x$$

L'état du système est celui où l'énergie est minimale

$$\frac{d\mathcal{E}}{d\theta} = \left(H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x\right)\sin\theta\cos\theta - \cos\theta . H_x = 0$$

Il y a deux solutions possibles :

(1) . $\cos\theta = 0$ $\quad \sin\theta = 1$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_o + \frac{1}{2}\left(H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x\right) - H_x$$

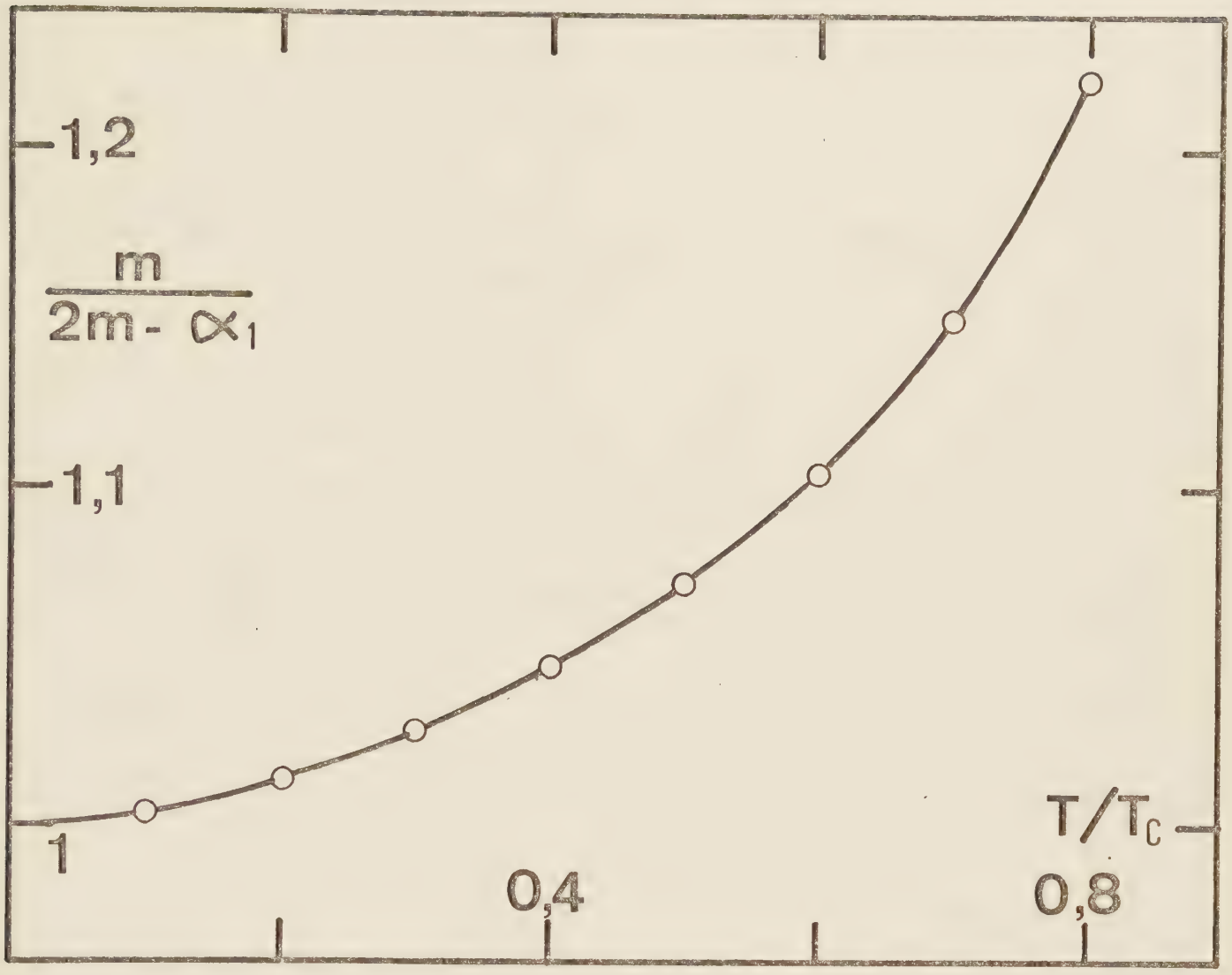


Fig. 4.4 - Variation théorique de $\frac{\chi_x(T/T_c)}{\chi_x(0)}$ en fonction de la température.

(2) $\sin\theta = \dfrac{H_x}{H_A \dfrac{g_z}{g_x} + D_x}$ si $H_x \leq H_A \dfrac{g_z}{g_x} + D_x$

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_o - \frac{1}{2} \frac{H_x^2}{H_A \dfrac{g_z}{g_x} + D_x}$$

Les courbes représentatives de $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ sont montrées sur la figure (4.5). Elles sont tangentes pour :

$$H_x = H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x$$

En conclusion :

- pour $H_x < H_A \dfrac{g_z}{g_x} + D_x$ la solution 2 est la bonne (figure 4.5).

$M_x = \dfrac{n g_x \mu_B S}{\dfrac{g_z}{H_A \dfrac{}{g_x} + D_x}} H_x$ et la susceptibilité apparente perpendiculaire est constante.

(4.3.12) $\chi_{ax} = \dfrac{n g_x \mu_B S}{\dfrac{g_z}{H_A \dfrac{}{g_x} + D_x}}$ $\dfrac{1}{\chi_{ax}} = \dfrac{H_A \, g_z/g_x}{n g_x \mu_B S} + N_x$

- pour $H_x > H_A \dfrac{g_z}{g_x} + D_x$ la solution 1 est la bonne. $M_x = n g_x \mu_B S$ et la susceptibilité perpendiculaire est nulle.

La courbe en marche d'escalier χ_x fonction de H_x nous donne donc deux déterminations de H_A, l'une à partir de la hauteur de la marche, l'autre à partir de sa longueur.

b) H est parallèle à O_z

On ajoute un petit champ h parallèle à O_x pour mesurer la susceptibilité perpendiculaire. D_z est l'analogue de D_x pour la direction O_z.

$$D_z = N_z \, n \, g_z \, \mu_B \, S$$

La méthode est identique à celle du paragraphe a).

(4.3.13) $\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \dfrac{1}{2} \left(H_A \dfrac{g_z}{g_x} + D_x\right) \sin^2\theta - \sin\theta \, . h - M_z \left(H_z - N_z \dfrac{M_z}{2}\right)$

✳ Le champ H_z est plus petit que D_z. M_z s'ajuste de façon que le champ démagnétisant annule le champ appliqué. $M_z = \frac{H_z}{N_z}$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o - \frac{H_z^2}{2N_z} + \frac{1}{2}\left(H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x\right) \sin^2\theta - \sin\theta \, .h$$

Cette expression est identique à (4.3.10) à une constante près. La susceptibilité perpendiculaire apparente vérifie donc :

$$\frac{1}{\chi_{ax}} = \frac{1}{n g_x \mu_B S} \cdot H_A \frac{g_z}{g_x} + N_x$$

✳ Le champ H_z est plus grand que D_z : il n'existe plus de paroi dans le cristal et $M_z = n g_z \mu_B S_z = n g_z \mu_B S \cos\theta$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_o + \frac{1}{2}\left(H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x\right) \sin^2\theta - \sin\theta \, . \, h - \frac{g_z}{g_x} \cos\theta \left(H_z - \frac{D_z}{2} \cos\theta\right)$$

$$= \mathcal{E}_o + \frac{1}{2} D_z \frac{g_z}{g_x} + \frac{1}{2}\left(H_A \frac{g_z}{g_x} + D_x - D_z \frac{g_z}{g_x}\right)\sin^2\theta - \sin\theta \, .h - \frac{g_z}{g_x} H_z \cos\theta$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{d\theta} = \sin\theta\cos\theta \left(H_A \frac{g_z}{g_z} + D_x - D_z \frac{g_z}{g_x}\right) - \cos\theta \; h + \frac{g_z}{g_x} H_z \sin\theta = 0$$

h étant très petit, l'angle θ est petit. Au premier ordre en h on a donc

$$(4.3.14) \quad \theta = \frac{h}{D_x + \frac{g_z}{g_x}\left(H_z - D_z + H_A\right)}$$

L'inverse de la susceptibilité apparente perpendiculaire est une fonction linéaire de H_z

$$(4.3.15) \quad \frac{1}{\chi_{ax}} = \frac{h}{M_x} = \frac{h}{n g_x \mu_B S.\theta} = \frac{1}{n g_x \mu_B S}\left[\frac{g_z}{g_x}\left(H_z - D_z + H_A\right)\right] + N_x$$

Nous avons ici une nouvelle façon de déterminer H_A :
La courbe expérimentale $\frac{1}{\chi_{ax}}$ en fonction de H_z se compose de deux droites se coupant au point A. On extrapole la droite inclinée de la courbe jusqu'au point B d'ordonnée N_x. La différence entre les abscisses de A et B est égale au champ d'anisotropie. (Fig. 4.6).

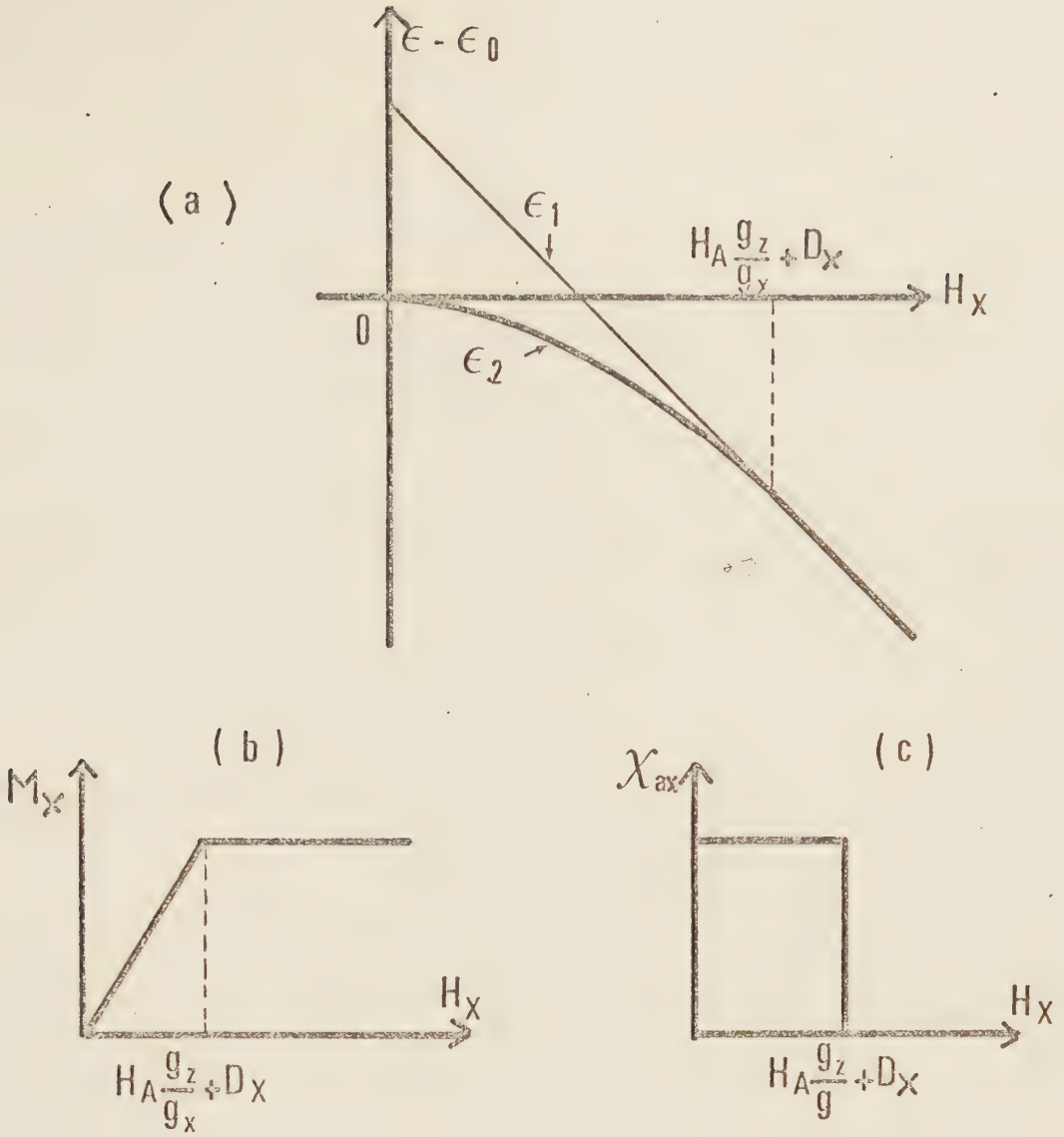


Fig. 4.5 - Comportement d'un système magnétique d'axe de facile aimantation Oz, en présence d'un champ magnétique parallèle à Ox à T = 0 K.

a) courbes représentatives de $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ en fonction de H_x ;

b) aimantation suivant Ox ;

c) susceptibilité apparente suivante Ox.

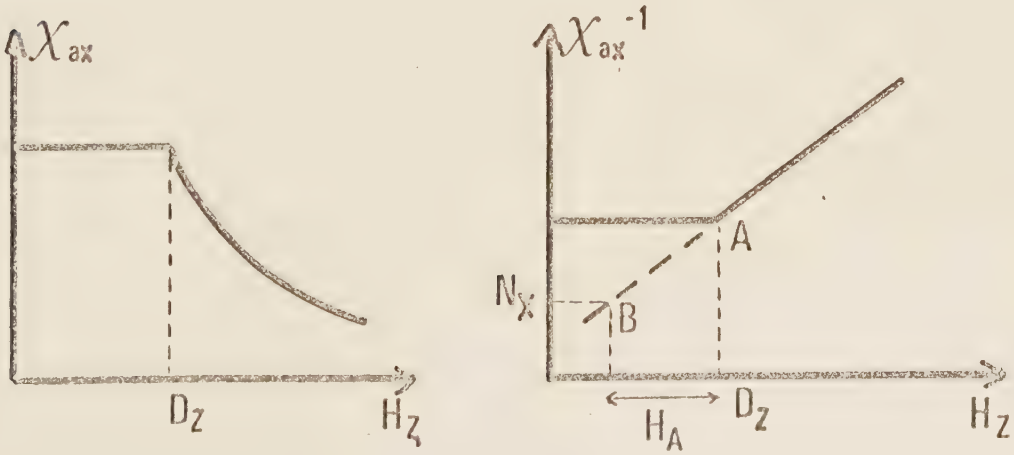


Fig. 4.6 - Comportement de la susceptibilité apparente suivant Ox en présence d'un champ magnétique parallèle à l'axe facile Oz, à T = 0 K.

Références

Abragam A., Bleaney B. (1970) Electron paramagnetic resonance of transition ions, Clarendon Press, Oxford.

Anderson P.W. (1959) Phys. Rev., 115, 2.

Bleaney B., Bowers K.D., Pryce M.H.L. (1955) Proc. Roy. Soc., A 228, 166.

Bloch M. (1962) Phys. Rev. Lett., 9, 286.

Cooke J.F. (1970) Phys. Rev. B 2, 220.

Dalton N.W., Wood D.W. (1965) Phys. Rev. 138, A 779.
(1967) Phys. Rev. 159, 384.

Kennedy T.A., Choh S.H., Seidel G. (1970) Phys. Rev. B 2, 3645.

Klaassen T.O. (1973) Thèse, Université Royale de Leyde, Pays-Bas.

Kleemann (1974) Communication privée.

Loly P.D. (1968) J. of Appl. Phys., 39, 1109.
(1971) J. of Phys. C, 1, 1365.

Miedema A.R., Widinga R.F., Huiskamp W.J. (1965) Physica 31, 1585.

Moriya T. (1963) Magnetism, édité par Rado et Suhl, Vol. 1, p. 85.

Oguchi T. (1971) J. Phys. Soc. Japan 30, 988.

Pirnic K., Wood P.J., Eve J. (1966) Mol. Phys. 11, 551.

Pfeuty P., Jasnow D., Fisher M.E. (1974) Phys. Rev. B, 10, 2088.

Suzuki H., Watanabe T. (1967) Physics Letters, 26 A, 103
(1971) J. of Phys. Soc. Jap., 30, 367.

Van Vleck J.H. (1951) J. Phys. Radium 12, 262.

Velu E., Renard J.P., Dupas C. (1972) Solid State Comm. 11, 1.

Chapitre 5

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Ensemble cryogénique

1) Dewars

L'ensemble est constitué de 3 dewars concentriques : le dewar extérieur en verre contient de l'azote à 77 K. Le dewar intermédiaire en verre contient 2,5 l d'Helium 4 liquide. Il mesure 106 cm de long et 5,5 cm de diamètre intérieur. Pour refroidir le bain d'hélium on le pompe par une ligne de pompage de 63 mm de diamètre. Le débit maximum de pompage est de 60 m^3/h. La température minimale atteinte est de 1,14 K. Les pertes sont de l'ordre de 30 cm^3 d'hélium liquide à l'heure.

Le cryostat contenant l'Helium 3 est un dewar en quartz ou en pyrex non argenté ; il mesure environ 15 cm de long, 10 mm de diamètre intérieur et 16 mm de diamètre extérieur. Le vide d'isolement est obtenu par quelques grains de charbon actif placés dans une petite ampoule en communication avec le vide intermédiaire. Le haut du cryostat se raccorde sur un tube en pyrex, puis sur un tube en cuivre au moyen d'une soudure verre-cuivre spéciale capable de supporter les chocs thermiques. Le tube en cuivre est brasé sur un plateau en inox permettant la fixation du cryostat sur le porte échantillon. Le cryostat servant à la mesure de susceptibilité possède un deuxième plateau pour la fixation des bobines de mesure. L'ensemble mesure de 27 à 30 cm de hauteur suivant les cas. On peut condenser jusqu'à 3 cm^3 d'hélium 3 liquide. La température minimale obtenue par un pompage de l'hélium 3 à 12 m^3/h est de 0,33 K.

2) Porte échantillon

a) pour l'hélium 4

- Résonance magnétique nucléaire (RMN) : L'échantillon est placé dans une petite boite cylindrique en nylon, vissée sur un plateau en cuivre dont la hauteur est réglable. Celui-ci est suspendu par deux tiges

métalliques à un plateau fixe, lui même suspendu à la tête du porte échantillon par deux tubes d'inox de diamètre intérieur de 5 mm. Ces tubes contiennent deux lignes coaxiales d'impédance caractéristique 50 Ω servant à amener la radiofréquence au niveau de l'échantillon.

- Susceptibilité : Pour la mesure des susceptibilité dans la gamme de l'hélium 4, on utilise un porte échantillon différent. Il est constitué principalement d'un tube inox droit de 10 mm de diamètre intérieur prolongé par un tube de même diamètre en nylon. Dans ce tube coulisse l'échantillon placé dans une boîte cylindrique de nylon suspendue à une tige de nylon. Son altitude est commandée de l'extérieur par une crémaillère, de sorte qu'on peut facilement l'extraire de la bobine de mesure en cours d'expérience. Au bout du tube principal en nylon viennent se visser les bobines servant à la mesure de susceptibilité. Tout ce système est également équipé d'une canne de transfert d'hélium fixe.

b) pour l'hélium 3

L'armature du porte-échantillon est formée de trois tubes d'inox. L'un est une ligne coaxiale de radiofréquence qui n'est pas en communication avec l'enceinte à hélium 3. Un gros tube de 20 mm, puis 15 mm de diamètre intérieur sert au pompage du bain d'hélium 3. Il se raccorde à l'extérieur avec une ligne de pompage de 30 mm de diamètre. Ainsi, le débit de la pompe n'est jamais limité par les tubes de pompage. Un petit tube de 10 mm de diamètre contient les fils de remontée des résistances placées dans le cryostat ; il sert également à la mesure de la pression de vapeur de l'hélium 3. Ces deux derniers tubes aboutissent à un pot de condensation en cuivre sur lequel vient se visser le cryostat. L'étanchéité est assurée par un fil d'indium écrasé entre le pot de condensation et le plateau du cryostat. Les tubes d'inox sont décentrés par rapport à l'axe du cryostat de façon à diminuer le rayonnement venant du haut du porte échantillon à 300° K.

L'hélium 3 est mauvais conducteur de la chaleur. Pour homogénéiser la température, on place l'échantillon dans une liasse d'environ 100 fils de cuivre de 0,1 mm de diamètre qui s'étend sur toute la hauteur de l'hélium 3 liquide, soit environ 3 cm. Le haut de la liasse est raccordé

par de la gaine thermorétractable à une tige en nylon de 4 mm de diamètre, qui se visse sur le pot de condensation. Dans la liasse sont également placées deux résistances Allen-Bradley 10 Ω, $\frac{1}{8}$ W l'une au dessus, l'autre au dessous de l'échantillon. Les fils de remontée des résistances sont en constantan. Dans le pot de condensation, ils sont enroulés sur un petit cylindre de cuivre de façon à se thermaliser à la température du pot de condensation.

3) Thermomètres

On utilise des résistances au carbone Allen-Bradley 1/8 W

- de 47 Ω dans la gamme de l'Helium 4 de 1,2 à 4,2 K
- de 10 Ω dans la gamme de l'Helium 3 de 0,33 à 1,2 K.

4) Champs magnétiques

- Les champs forts de 400 à 10 000 G sont produits par un aimant tournant Varian 9 pouces. Les Dewars utilisés ne sont pas ceux décrits ci-dessus.

- Les champs faibles verticaux sont produits par un solénoïde de 50 cm de long coulissant autour du dewar à azote. Les champs produits sont de 34,2 G par ampère. L'intensité maximale admise est de 10 A.

- Les champs faibles horizontaux sont produits par des bobines de 45 cm de diamètre en position de Helmholtz, L'ensemble peut tourner autour d'un axe vertical. Le champ est de 14,25 G/A et l'intensité maximale de 10 A.

II. Mesure et contrôle de la température

1) Mesure de résistance

Toutes les résistances sont mesurées de la même façon. La résistance plongée dans le bain cryogénique est placée dans un pont de Wheastone alternatif à basse fréquence (20 - 30 Hz) pour négliger les capacités parasites (voir figure 5.1). On utilise un montage à trois fils pour éliminer les résistances des fils de remontée. R_e est une boîte de résistance étalon dont la précision relative est 10^{-4}. R_1 et R_2 sont des résistances

de $10 k\Omega$ à 10^{-4} près. Le signal de déséquilibre du pont est amplifié par un détecteur synchrone. La puissance dissipée dans une résistance de $1000\,\Omega$ est de l'ordre de 10^{-8} W.

2) Bain hélium 4

a) au dessous de 2,17 K, l'hélium 4 est superfluide et conduit très bien la chaleur. On utilise alors une régulation automatique de la température. Une résistance de $47\,\Omega$ est placée dans un pont de mesure habituel. Soient T_o la température désirée et R_o la valeur de la résistance pour cette température. On affiche la valeur R_o sur la boîte étalon et on règle le pompage de façon que la température décroisse. Le signal de sortie du détecteur synchrone est amplifié et envoyé dans une résistance chauffante $R_c = 100\,\Omega$ proche de la résistance de $47\,\Omega$. R_c est constitué d'un fil de constantan d'environ 1 m replié sur lui-même pour annuler les champs magnétiques parasites. Les puissances de chauffage sont typiquement de 20 mW. Le mécanisme de régulation est stable si R est $> R_o$, c'est-à-dire $T < T_o$. La température d'équilibre est très légèrement inférieure à T_o. Si, pour une cause quelconque R devient $< R_o$, le système est instable. Pour éviter un réchauffement catastrophique, on place à la sortie du détecteur synchrone une diode convenablement polarisée, qui court-circuite l'entrée de l'amplificateur dans le cas $R < R_o$.

La température est mesurée par une autre résistance de $47\,\Omega$ placée au voisinage de l'échantillon. A chaque expérience, celle-ci est étalonnée à partir d'une dizaine de points où la température est calculée d'après la pression de l'Helium au dessus du bain cryogénique (échelle internationale 1958). La pression est mesurée à l'aide d'un cathetomètre et d'un manomètre à dibutylephtalate. La pression mesurée est corrigée des variations de la température de la pièce (Johnson 1968). La résistance est reliée à la température par la loi empirique de Clément et Quinell (1950, 1952) $\log R + \frac{\lambda}{\log R} = A + \frac{B}{T}$.

Les coefficients λ, A et B sont déterminés par une méthode de moindres carrés. L'écart entre la température calculée d'après la résistance et la température calculée d'après la pression dépasse rarement 2 mK sur toute la gamme 1,2 - 2,17 K, et devient inférieur à 1 mK dans l'intervalle 1,5 - 2,17 K.

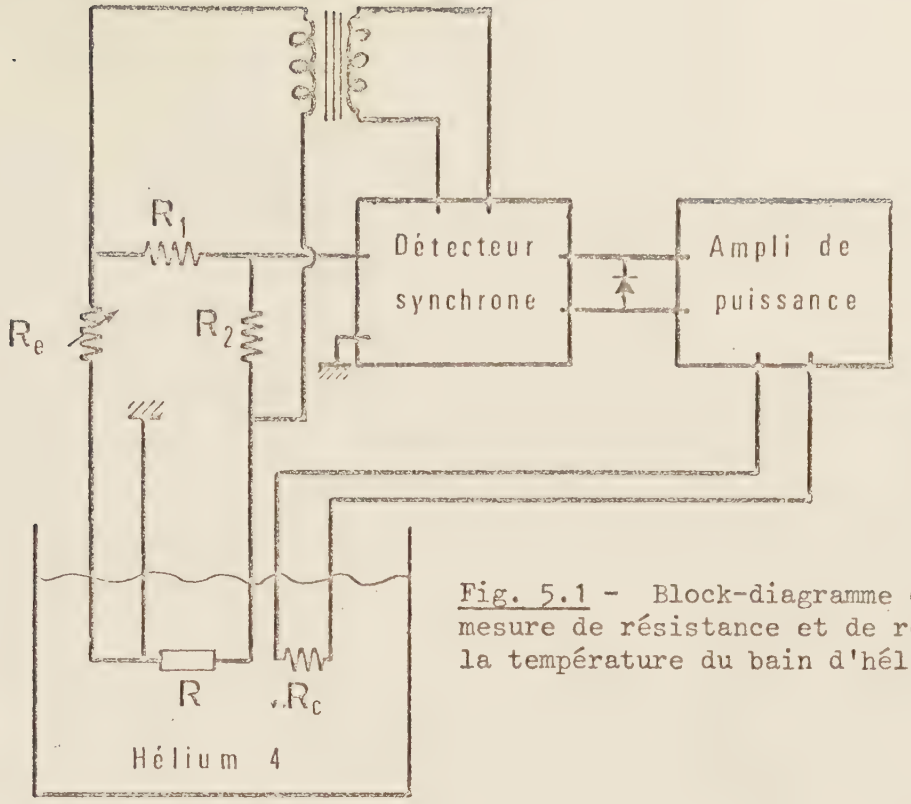


Fig. 5.1 - Block-diagramme du système de mesure de résistance et de régulation de la température du bain d'hélium 4.

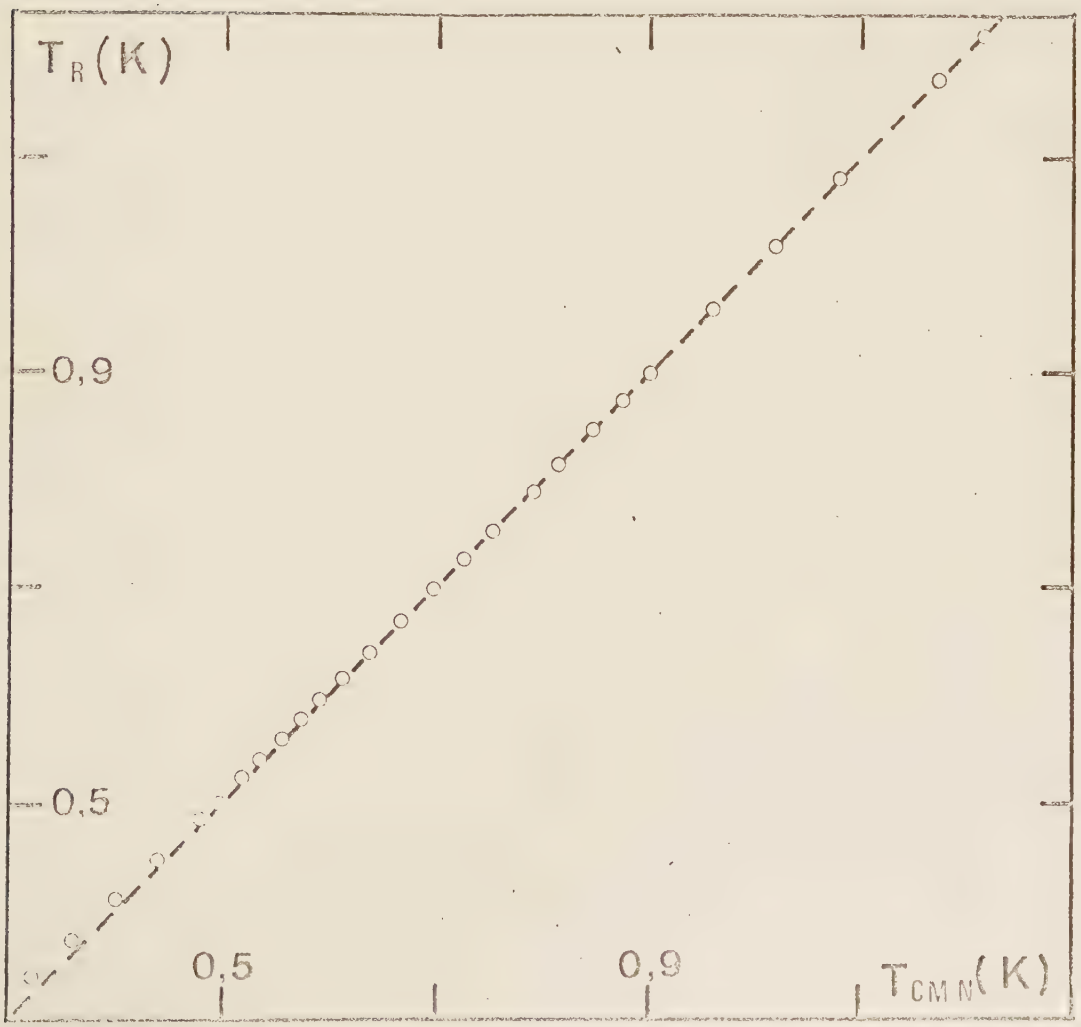


Fig. 5.2 - Vérification de la validité de la loi de Clément et Quinell dans l'intervalle de température 0,35 - 1,2 K. T_R est la température calculée par la loi de Clément et Quinell, T_{CMN} est la température calculée à partir de la susceptibilité du CMN.

Les variations de R sont connues à 0,5 Ω près, au voisinage de 2000 Ω ce qui donne une incertitude de 0,2 mK sur les petits écarts de température au voisinage de 1,8 K.

b) au dessus de 2,17 K, la régulation automatique ne fonctionne pas bien à cause des grandes constantes de temps des transferts de chaleur. La pression de vapeur de l'hélium 4 est régulée par un manostat cartésien qui agit sur le débit de pompage. La stabilité de température obtenue est suffisante pour les expériences entreprises.

La mesure de température est plus délicate que dans le cas superfluide. En effet, le bain cryogénique n'a pas une température uniforme. A partir de la pression de vapeur, on connait la température de la surface du liquide, mais non celle de l'échantillon placé 20 cm au dessous. Si on désire une bonne précision sur la température, on utilise toujours la même résistance de 47 Ω proche de l'échantillon. Aux points d'étalonnage compris entre 1,5 et 2,17 K, on rajoute un point à 4,2 K et on redétermine les coefficients λ, A et B. La différence entre la température calculée à partir de R et celle calculée à partir de la pression de vapeur peut atteindre 30 mK à 2,3 K. Des mesures de susceptibilité d'un alun de chrome et potassium montrent que la température déduite de R est exacte à 10 mK près (voir figure 5.6).

3) Bain hélium 3

La vitesse de pompage est réglée manuellement à l'aide d'une vanne aiguille. La stabilité de la température est meilleure que 0,3 mK au voisinage de 0,9 K. Au dessous de 0,7 K, une grande stabilité de température n'est plus nécessaire dans nos expériences. On se contente de 1 mK à 0,5 K.

La température est mesurée au moyen de deux résistances 10 Ω. Celles-ci sont étalonnées à partir de la pression de vapeur de l'Helium 3 (échelle 1962) entre 0,7 et 1,2 K. Au dessous de 0,7 K, la correction thermomoléculaire sur la pression devient non négligeable. Entre 0,7 et 1,2 K les résistances suivent la loi de Clément et Quinnell au mK près. Pour avoir une première estimation de la température en dessous de 0,7 K, on extrapole cette loi.

La validité de la loi de Clément et Quinnell entre 0,3 et 0,7 K a été testée en mesurant la susceptibilité d'un cristal de nitrate de cérium-magnésium (CMN). La déviation D du point de mesure de susceptibilité est reliée à la température par la loi $D = \frac{a}{T} + b$. Les coefficients a et b sont déterminés par une méthode de moindres carrés à partir de points expérimentaux entre 0,7 et 1,2 K.

En dessous de 0,7 K on calcule $T_{CMN} = \frac{a}{D-b}$ et $T_R = \frac{B}{\log R + \frac{\lambda}{\log R} - A}$

La courbe T_R en fonction de T_{CMN} est tracée sur la figure (5.2).
L'écart $T_R - T_{CMN}$ est de 17 mK à 0,32 K.
On peut écrire la formule empirique : $T_{CMN} = T_R - 1{,}14.10^{-3}\ T_R^{-2,5}$
valable au mK près pour $T_R < 0{,}7$ K.

III. Résonance magnétique nucléaire

1) Fréquences de 0,6 à 20 MHz

Le spectromètre de RMN comprend un oscillateur à tubes de type Robinson (1959) légèrement modifié, à modulation de fréquence, dont le circuit oscillant est constitué d'une bobine L contenant l'échantillon, et d'un condensateur variable C. La modulation de fréquence est obtenue au moyen d'une diode à capacité variable C_V. La fréquence de modulation est d'environ 100 Hz. Les deux réactions R_1 et R_2 ont un effet antagoniste sur la variation du niveau d'oscillation avec la fréquence. Un réglage convenable de C_C permet d'atténuer la dérive parasite observée., quand on balaye la fréquence. Après détection, le signal passe dans un détecteur synchrone accordé à la fréquence double de la fréquence de modulation puis est enregistré. (Fig. 5.3).

De nombreux signaux parasites furent observés entre 1 et 10 MHz, la plupart de ceux-ci étaient dûs aux capacités céramiques utilisées dans le montage. Après élimination de celles-ci, il reste encore des parasites dûs aux tubes, que l'on peut déplacer en changeant de tubes.

2) de 20 à 45 MHz

L'oscillateur utilisé est un oscillateur marginal à transistors, dont l'élément actif est un dual-gate MOSFET, tel que celui de Sullivan (1971).

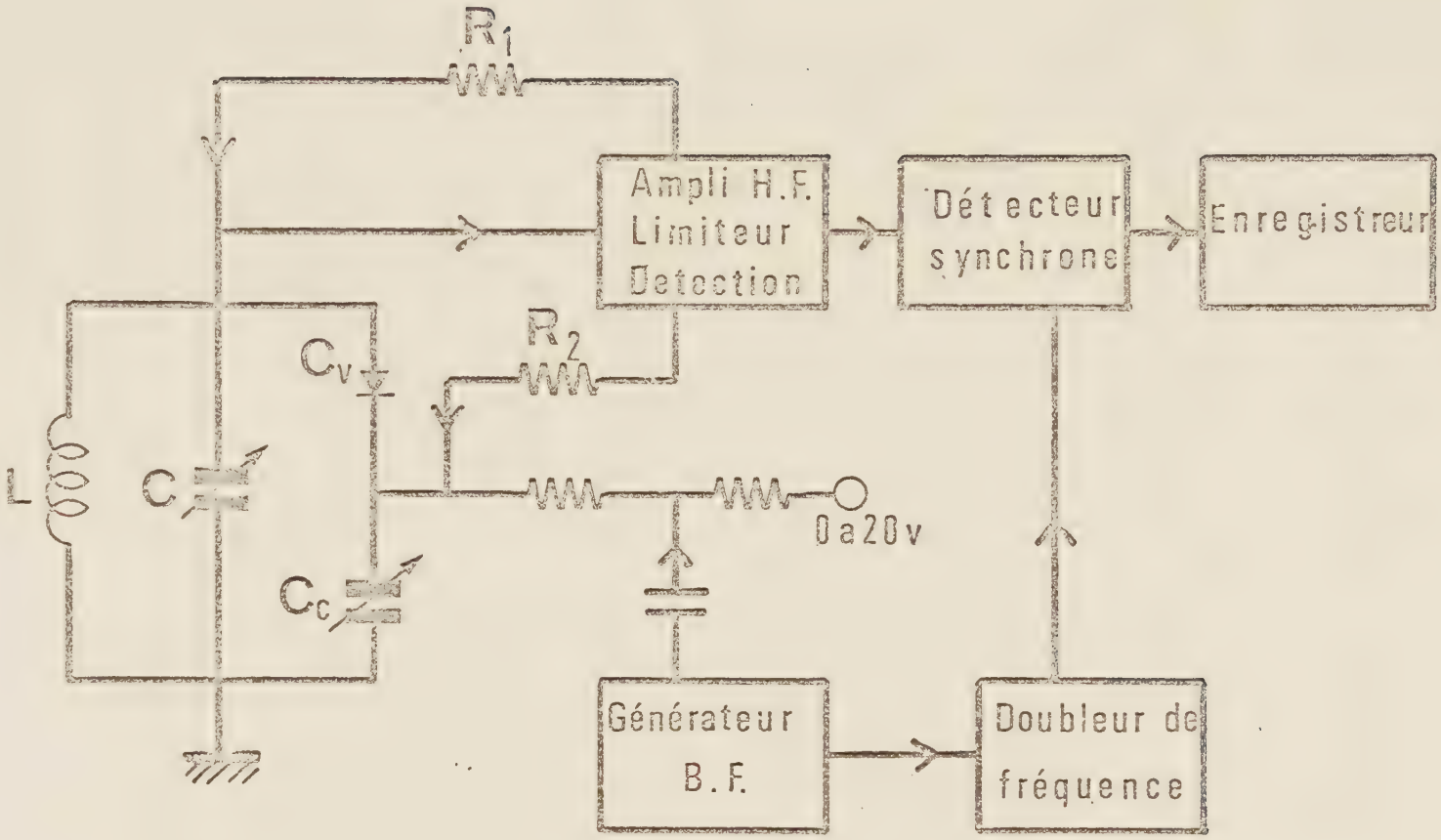


Fig. 5.3 - Block-diagramme de l'appareillage de résonance magnétique nucléaire. La fréquence du circuit résonnant LC est modulée en appliquant une tension modulée aux bornes de la diode à capacité variable C_v.

IV. Susceptibilité

1) Appareil

L'appareil de mesure, construit par M. B. Lécuyer (1969), est un pont à inductance mutuelle alternatif utilisé à des fréquences voisines de 100 Hz (figure 5.4).

La sonde de mesure, plongée dans l'hélium 4 est constituée d'un enroulement primaire de 4800 spires et d'un enroulement secondaire de 9600 spires. Celui-ci comprend deux enroulements de sens inverse de sorte qu'en absence d'échantillon la mutuelle entre primaire et secondaire est nulle. En réalité cette mutuelle n'est pas rigoureusement nulle par construction et on ajoute à l'extérieur du dewar une petite mutuelle variable M_V pour compenser la mutuelle résiduelle M_0. M_0 varie avec la température par suite de contraintes thermiques aléatoires de la sonde. Une mutuelle étalonnée M_e permet de faire la mesure.

En présence de l'échantillon, placée dans une des moitiés du secondaire, la mutuelle de la sonde est $M_s = M_0 + k\chi$
où χ est la susceptibilité apparente de l'échantillon parallèlement à l'axe des bobines, k un facteur de proportionnalité.

La force électromotrice V apparaissant dans le secondaire pour un courant primaire I_p de pulsation ω est $V = jM\omega I_p + \rho I_p$ $(j = \sqrt{-1})$
M est la mutuelle totale entre primaire et secondaire $M = M_s + M_V + M_e$.
Le terme ρI_p en phase avec le courant primaire provient d'abord des capacités parasites dans le cablage, mais aussi d'un déphasage introduit par l'échantillon lui-même dont la susceptibilité contient un petit terme imaginaire.
Les termes en phase et en quadrature avec I_p sont amplifiés, puis envoyés dans deux détecteurs synchrones, et le pont est réglé de façon que les deux signaux de sortie soient nuls.

2) Méthode de mesure

Les échantillons sont des monocristaux taillés en ellipsoïdes allongés ou en sphère.

a) A l'hélium 4

L'échantillon peut être sorti de la sonde en cours d'expérience :
- On affiche $M_e = 0$ sur la mutuelle étalon et on enlève l'échantillon. On ajuste M_V et R de façon que le signal de sortie soit nul. Alors, $M_0 + M_V = 0$;
- On introduit l'échantillon dans la sonde en le positionnant de façon que le signal soit maximal, puis on équilibre le pont en jouant sur M_e et R $\quad M_e + k\chi = 0$
M_e est donc proportionnel à la susceptibilité de l'échantillon.

b) A l'hélium 3

L'échantillon est fixe dans le cryostat hélium 3

- On court-circuite le bobinage secondaire de la sonde et on affiche $M_e = 0$, puis on équilibre le pont en jouant sur M_V qui restera constant dans toute l'expérience
$M = 0 = M_V + M_e \quad$ d'où $M_V = 0$

- Le secondaire de la sonde est alors reconnecté au pont et on refait l'équilibre $\quad M = 0 = M_0 + k\chi + M_e \quad$ d'où $M_e = -(M_0 + k\chi)$
Malheureusement M_0 est inconnu et varie avec la température.

- La mutuelle parasite M_0 provient d'une petite différence de construction entre les deux moitiés du secondaire, mais également des contraintes thermiques aléatoires subies par la sonde pendant la période de refroidissement ainsi que de la susceptibilité des fils de cuivre entourant l'échantillon et des résistances de mesure de la température.

A la suite de plusieurs expériences en absence d'échantillon, on constate que la variation de M_0 en fonction de la température peut s'écrire entre 4,2 et 0,3 K :

$M_0(T) = M_0\ (4{,}2\ K) + f(T)$ où $M(4{,}2\ K)$ est une quantité non reproductible pouvant varier de $\pm$ 2 μH et f(T) une fonction de la température bien reproductible d'une fois sur l'autre (figure 5.5). En présence d'échantillon à l'équilibre on a :

$M_e + f(T) = -(M_0(4{,}2\ K) + k\chi)$

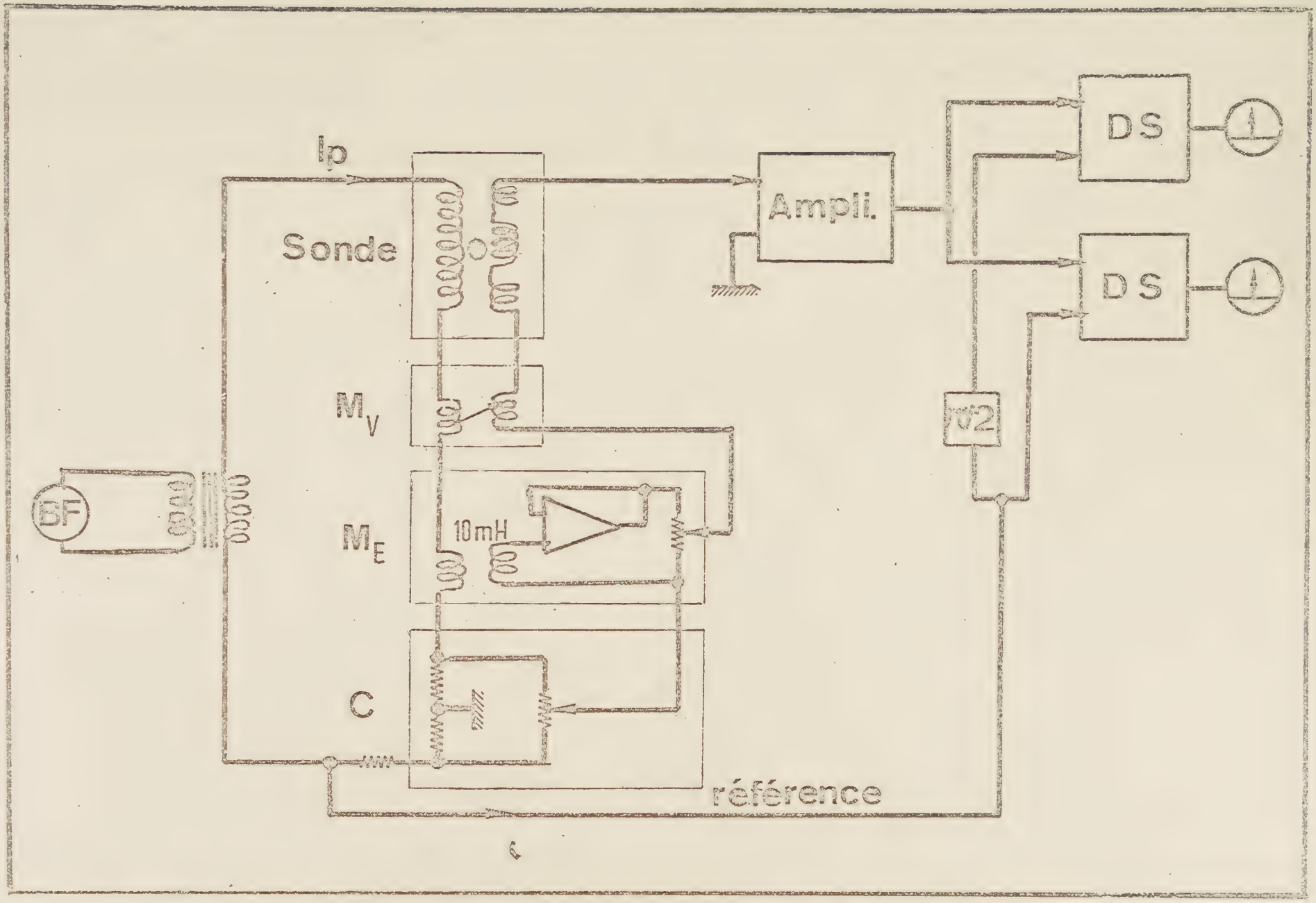


Fig. 5.4 - Schéma simplifié du pont d'inductances mutuelles utilisé dans les mesures de susceptibilité. DS signifie détecteur synchrone.

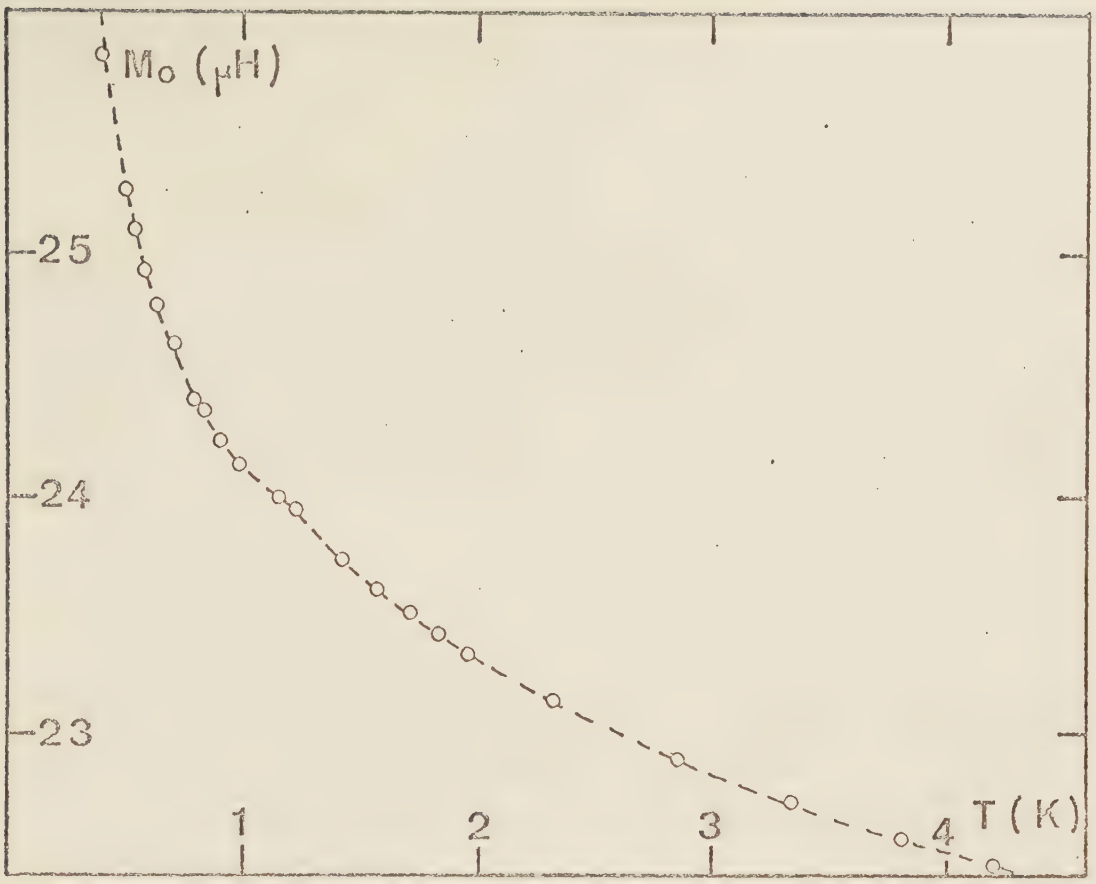


Fig. 5.5 - Déviation du pont de mesure de susceptibilité en absence d'échantillon.

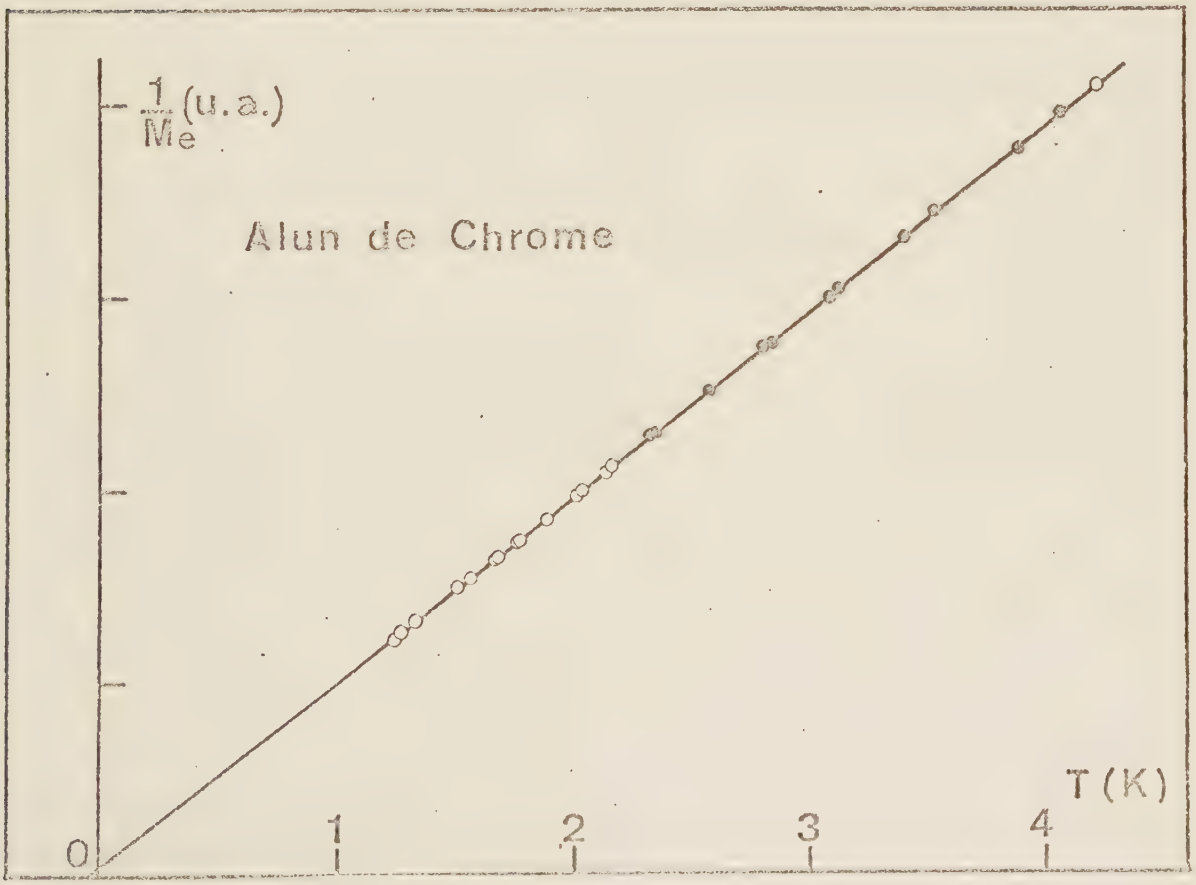


Fig. 5.6 - Etalonnage du pont de mesure de susceptibilité. $1/M_e$ est proportionnel à l'inverse de la susceptibilité de l'alun de chrome. La température des points blancs est calculée à partir de la pression de vapeur de l'hélium 4 ; celle des points noirs par interpolation de la loi de Clément et Quinell.

La susceptibilité entre 4,2 et 1,2 K est connue à la suite d'une mesure à l'hélium 4 et il est facile d'en déduire $M_0(4,2\ K)$.
Finalement χ est proportionnel à $M_e + M_0(4,2\ K) + f(T)$.
Pour les mesures de χ au voisinage du point critique dans $Cu\ K_2\ Cl_4, 2H_2O$, la mutuelle maximale est de l'ordre de 7 mH et l'incertitude de l'ordre du μH sur $M_0(T)$ n'entache donc pas la précision de la mesure

3) Etalonnage

a) Alun de chrome et potassium (1,2 à 4,2 K)

L'alun est taillé en sphère de $(8,543 \pm 0,002)$mm de diamètre. On relève M_e en fonction de la température. (Fig. 5.6).
Soient χ_v la susceptibilité vraie par unité de volume de l'alun et χ_a sa susceptibilité apparente

$$\chi_a = \frac{\chi_v}{1+N\chi_v}$$ N est le facteur démagnétisant de l'échantillon. Pour la sphère $N = \frac{4\pi}{3}$

La susceptibilité d'un sel paramagnétique suit la loi de Curie-Weiss

$$\chi_v = \frac{C}{T-\theta}$$

C constante de Curie par unité de volume, θ la température de Curie-Weiss, donc $$\chi_a = \frac{C}{T-\theta+NC} = \frac{C}{T-\ominus}$$

M_e est relié à χ_a par la relation $\chi_a v = KM_e$
où v est le volume de l'alun, K le facteur d'étalonnage du pont de mesure.
On en déduit $$\frac{1}{M_e} = \frac{K}{Cv}\left[T - \ominus\right]$$
On trace donc la droite $\frac{1}{M_e}$ en fonction de T, et on calcule par une méthode de moindres carrés les coefficients $\frac{K}{Cv}$ et $\ominus$. Connaissant C et v il est facile d'en déduire K.
Dans le cas présent, on a trouvé $\ominus = -0,0411\ °K$
$K = 2,144.10^{-5}$ uem cgs / H

b) Sulfate double d'ammonium et manganèse (4,2 K)

Le cristal est taillé en sphère. La susceptibilité n'a été mesurée qu'à 4,2 K. Il n'est alors pas possible de déterminer $\ominus$ expérimentalement. On prend comme $\ominus$ la valeur calculée $NC = 0,0858$ K ,
d'où $K = 2,120.10^{-5}$ uem / H.

c) ferrite (77 K)

La ferrite est également taillée en sphère et elle est ferromagnétique. La susceptibilité apparente est donc $\chi_a = \frac{1}{N}$. On en déduit $K = 2{,}152.10^{-5}$ uem cgs / H .
Finalement, on obtient $K = (2{,}14 \pm 0{,}02).10^{-5}$ uem cgs / H .

V. Aimantation induite

1) Principe de la mesure (figure 5.7).

Le système de mesure comprend une bobine composée de deux enroulements identiques, mais de sens inverse. L'échantillon en forme d'ellipsoïde allongé de révolution est placé dans une des moitiés du bobinage. Le tout est plongé dans un champ magnétique H_o uniforme.
A l'extérieur de l'échantillon, l'induction est $\vec{B} = \mu_o \vec{H} = \mu_o (\vec{H_o} + \vec{h})$ où $\vec{h}$ est le champ magnétique produit par l'échantillon.
A l'intérieur, l'induction est $\vec{B} = \mu_o (\vec{H_o} + \vec{H_d} + \vec{M})$
$\vec{M}$ est l'intensité d'aimantation du cristal, $\vec{H_d}$ le champ démagnétisant.
Dans le cas où l'axe de l'ellipsoïde est parallèle à $\vec{H_o}$, $\vec{M}$ et $\vec{H_d}$ sont homogènes, parallèles à $\vec{H_o}$ et $\vec{H_d} = -N\vec{M}$ N est le facteur démagnétisant.
Le flux total capté par la bobine est

$$\Phi = \int_{\text{section de la bobine}} \vec{B}.d\vec{s} = \int_{\text{section extérieure au cristal}} \mu_o (\vec{H_o} + \vec{h}).d\vec{s} + \int_{\text{section intérieure au cristal}} \mu_o (\vec{H_o} + \vec{H_d} + \vec{M}).d\vec{S}$$

$$= \int_{\text{section de la bobine}} \mu_o \vec{H_o}\, d\vec{S} + \int_{\text{section extérieure}} \mu_o \vec{h}\, d\vec{S} + \int_{\text{section intérieure}} \mu_o \vec{M}(1 - N)d\vec{S}$$

en un point donné, $\vec{h}$ se déduit de $\vec{M}$ par le tenseur A $\vec{h} = A\vec{M}$
donc $\int_{\text{section extérieure}} \mu_o \vec{h}\, d\vec{S}$ est proportionnel à M et le flux peut s'écrire :

$$\Phi = S_o H_o + \lambda M \qquad (5.5.1)$$

Si les deux moitiés de la bobine étaient identiques, on aurait $S_o = 0$.
En fait S_o n'est pas nul, mais reste très petit.

Si le flux varie au cours du temps, il apparait aux bornes de la bobine une différence de potentiel $e = -\frac{d\Phi}{dt}$
Celle-ci est intégrée par un intégrateur. A sa sortie on obtient donc un signal proportionnel à Φ qui est envoyé sur la voie Y d'un enregistreur XY.

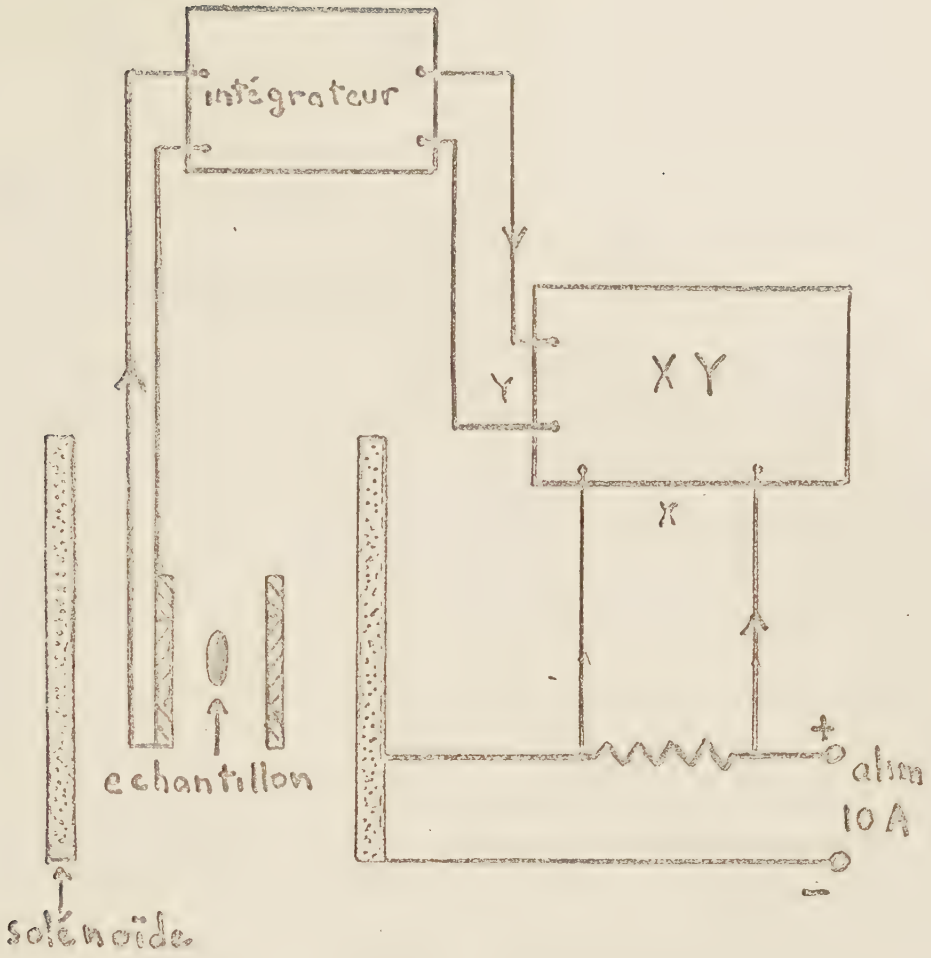


Fig. 5.7 - Schéma d'ensemble de l'appareillage de mesure d'aimantation induite.

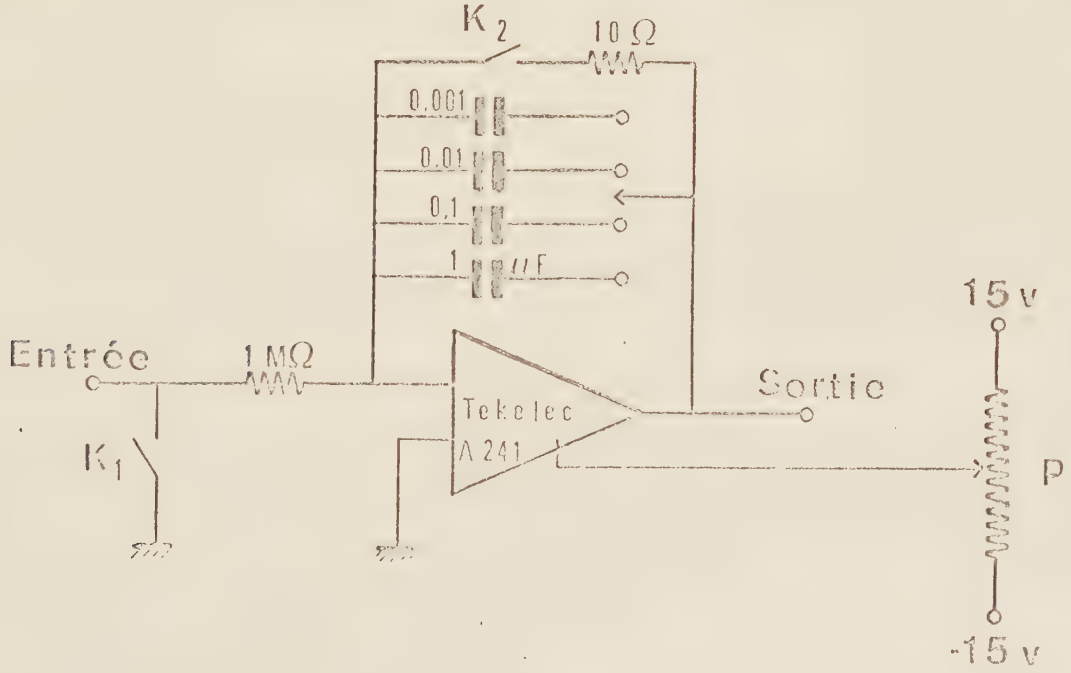


Fig.5.8 - Schéma de l'intégrateur.

2) Intégrateur

a) description (fig. 5.8)

L'amplificateur opérationnel Tékélec A 241 a un gain de 10^7, une impédance d'entrée de 300 kΩ et une dérive en température inférieure à 0,05 μV/°C. La dérive éventuelle peut être rattrapée à l'aide du potentiomètre P. L'interrupteur K_1 court-circuite l'entrée de l'intégrateur. L'interrupteur K_2 permet de décharger le condensateur en service dans la résistance de 10 Ω et de ramener à zéro le signal de sortie.

- Une première version de cet intégrateur a été utilisée dans les mesures d'aimantation induite de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ et dans des mesures préliminaires sur $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ (Vélu et col. 1971). Les condensateurs de 1 et 0,1 μF sont en mylar métallisé, ceux de 0,01 et 0,001 μF sont en verre. Le commutateur des condensateurs est de qualité ordinaire.

- Nous avons modifié ultérieurement cet intégrateur afin d'améliorer ses performances. Les condensateurs de 0,1 et 0,01 μF sont maintenant au téflon à faible perte, celui de 1 μF est au polystyrène. Le commutateur du commerce a été supprimé et remplacé par un commutateur à cavalier et à isolant en téflon. L'intégrateur a été soigneusement isolé thermiquement. Ce nouvel intégrateur a servi aux mesures d'aimantation induites sur les bromures.

b) performances

Le condensateur utilisé, les interrupteurs et l'amplificateur opérationnel ne sont pas parfaits et il existe en parallèle sur le condensateur une résistance de fuite, de sorte que celui-ci se décharge avec une constante de temps τ .

Dans le tableau (5.1) on peut lire les constantes de temps d'intégration T et de décharge τ pour chaque condensateur , et pour les deux versions de l'intégrateur. Les valeurs de τ sont approximatives. On remarque le grand facteur gagné sur τ dans la version améliorée. Dans la première version avec le condensateur de 0,1 μF, il ne fallais pas dépasser un temps d'intégration de 5 mm pour avoir une précision de 1 %.

TABLEAU 5.1 - Constantes de temps d'intégration et de décharge suivant le condensateur utilisé.

	$C_{(\mu F)}$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
1e version	$T_{(s)}$	$1,07.10^{-3}$	$1,02.10^{-2}$	$1,07.10^{-1}$	1,30
	$\tau_{(s)}$	5.10^{2}	5.10^{3}	$3,5.10^{4}$	3.10^{5}
2e version	$T_{(s)}$	$1,07.10^{-3}$	$1,06.10^{-2}$	$1,06.10^{-1}$	1,09
	$\tau_{(s)}$	7800	9.10^{4}	5.10^{5}	8.10^{5}

La dérive propre de l'ampli, qu'on observe en fermant le court-circuit K_1, est faible. Elle varie peu au cours du temps et elle est donc facile à compenser.

3) Autres appareils

a) bobine de mesure :

- pour Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ à l'hélium 3 : la bobine de mesure est l'enroulement secondaire de la sonde de susceptibilité (§ IV.1). Les fils de remontée sont soudés sur la tête du cryostat à une prise BNC étanche. Dans le cas où l'interrupteur K_1 est ouvert et où le signal d'entrée devrait être nul, nous avons observé de très fortes dérives dues manifestement à des variations de température au niveau de la prise BNC placée sur la tête du cryostat. Dans la prise, les métaux se succèdent dans l'ordre cuivre - soudure à l'étain - covar - argent - cuivre et une petite différence de température entre les deux fils fait apparaître une différence de potentiel de thermocouple qui est intégrée et peut donner un signal de sortie important et surtout aléatoire. Celui-ci a pu être fortement diminué mais non annulé en plaçant les soudures en question dans de petites enceintes thermiques.

- pour les bromures à l'hélium 4 : la bobine de mesure a été spécialement construite pour les mesures d'aimantation induite. Elle comporte en tout 60 000 spires (30 000 dans un sens, 30 000 dans l'autre sens). Pour éviter les thermocouples parasites, les fils de remontée sont sans soudure depuis la bobine jusqu'à l'intégrateur. Ils sont soudés à l'arc au niveau de la bobine. Ce résultat obtenu est spectaculaire et la dérive thermique de l'ensemble se réduit pratiquement à celle de l'intégrateur.

b) le champ magnétique :

Le champ H_0 est fourni par le gros solénoïde extérieur aux dewars. Son homogénie sur la longueur de la bobine de mesure est meilleure que 10^{-3}. Le courant est fourni par une alimentation stabilisée et on peut le faire varier linéairement avec le temps au moyen d'un potentiomètre tournant mû par un moteur synchrone. La vitesse de variation du champ est choisie suffisamment lente pour qu'il ne se produise aucun échauffement visible de l'échantillon. Les temps de balayage de 0 à 340 G sont de 2 mn dans la gamme de l'hélium 4 superfluide, et peuvent atteindre 8 mn au voisinage de T_c pour $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$. Le courant du solénoïde traverse une résistance de 0,01 Ω. La tension aux bornes de cette résistance, proportionnelle au champ, est enregistrée sur la voie X de l'enregistreur XY.

4) Etalonnage du système

L'aimantation M de l'échantillon est proportionnelle au signal Y de l'enregistreur.

$M = K_y Y$, le champ H_0 est proportionnel à X : $H_0 = K_X X$

a) étalonnage de la voie X

La sensibilité de l'enregistreur est mesurée en regardant la déviation de la voie X pour une tension donnée. D'autre part, pour un courant donné parcourant le solénoïde, on mesure simultanément le champ H_0 par résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau et la tension qui apparait aux bornes de la résistance de 0,01 Ω.

b) étalonnage de la voie Y

- à l'hélium 4 : on trace à 4,2 K la courbe $M(H_0)$ pour une sphère de ferrite de diamètre $(5,527 \pm 0,0015)$mm. La susceptibilité apparente par unité de

volume de la ferrite est indépendante du champ et égale à $\frac{1}{N}$ et on observe une droite de pente p.

N est le facteur démagnétisant de la sphère = $\frac{4\pi}{3}$ cgs

$Y = pX$ ou $K_x M = pK_y H_o$

$M = p\frac{K_y}{K_x} H_o$.= $\frac{v}{N} H_o$

On en déduit : $K_y = \frac{K_x v}{pN}$

$K_y = (7{,}116.10^{-2} \pm 7.10^{-4})$ cgs/mV

pour une constante de temps d'intégration de 0,106 s.

- à l'hélium 3 : nous n'avons pas fait d'étalonnage précis de la voie Y. Cependant, on peut avoir une bonne estimation de K_y d'après la pente initiale des courbes $M(H_o)$ de Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ pour $T < T_c$. Le principe est le même que pour l'hélium 4, mais la susceptibilité apparente initiale de Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ est la susceptibilité mesurée antérieurement. A l'incertitude sur la pente initiale vient s'ajouter celle sur la susceptibilité due principalement à l'incertitude de 1 % sur le facteur d'étalonnage du pont de mesure de susceptibilité.

Références.

Clément J.R., QUINNELL E.H., (1950) Phys. Rev. 79, 1028.
(1952) Rev. Scient. Instrum. 23, 213.

Johnson D.L., (1968) Rev. of Scient. Instr. 39, 399.

Lécuyer B., (1969) Thèse d'Ingénieur C.N.A.M.

Robinson F.N.H., (1959) J. of Scient. Instrum. 36, 481.

Sullivan N., (1971) Rev. Scient. Instrum. 42, 462.

Velu E., Cadoul D., Lécuyer B., Renard J.P. (1971) Phys. Lett., 36 A, 443.

Chapitre 6

MESURES DE SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES

I. Généralités

Seules les susceptibilités de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ ont été étudiées avec précision par De Jongh et Miedema (1970) et Suzuki et Watanabe (1971). Ces auteurs se sont pratiquement limités au comportement de la susceptibilité suivant l'axe c de facile aimantation au voisinage du point critique. Plus récemment, Van Amstel et De Jongh (1974), dans le but de déterminer avec précision leur température de Curie-Weiss ont mesuré les susceptibilités de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ entre 4,2 et 100 K.

Dans cette étude, nous avons mesuré les susceptibilités parallèlement aux axes cristallographiques c et (110) pour les sels $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$, $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$, et $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ dans l'intervalle de température 0,33 - 4,2 K. Les échantillons utilisés sont des monocristaux taillés le mieux possible en ellipsoïdes allongés suivant la direction de mesure de la susceptibilité : ainsi on espère que le champ démagnétisant est bien homogène à l'intérieur de l'échantillon. Dans le tableau (6.1) on trouve les dimensions des cristaux utilisés, l'axe allongé suivant lequel on a fait les mesures et les facteurs démagnétisants théoriques N.

La mesure donne directement la susceptibilité apparente de l'échantillon. La susceptibilité apparente par unité de volume χ_a est liée à la susceptibilité vraie par unité de volume par la relation

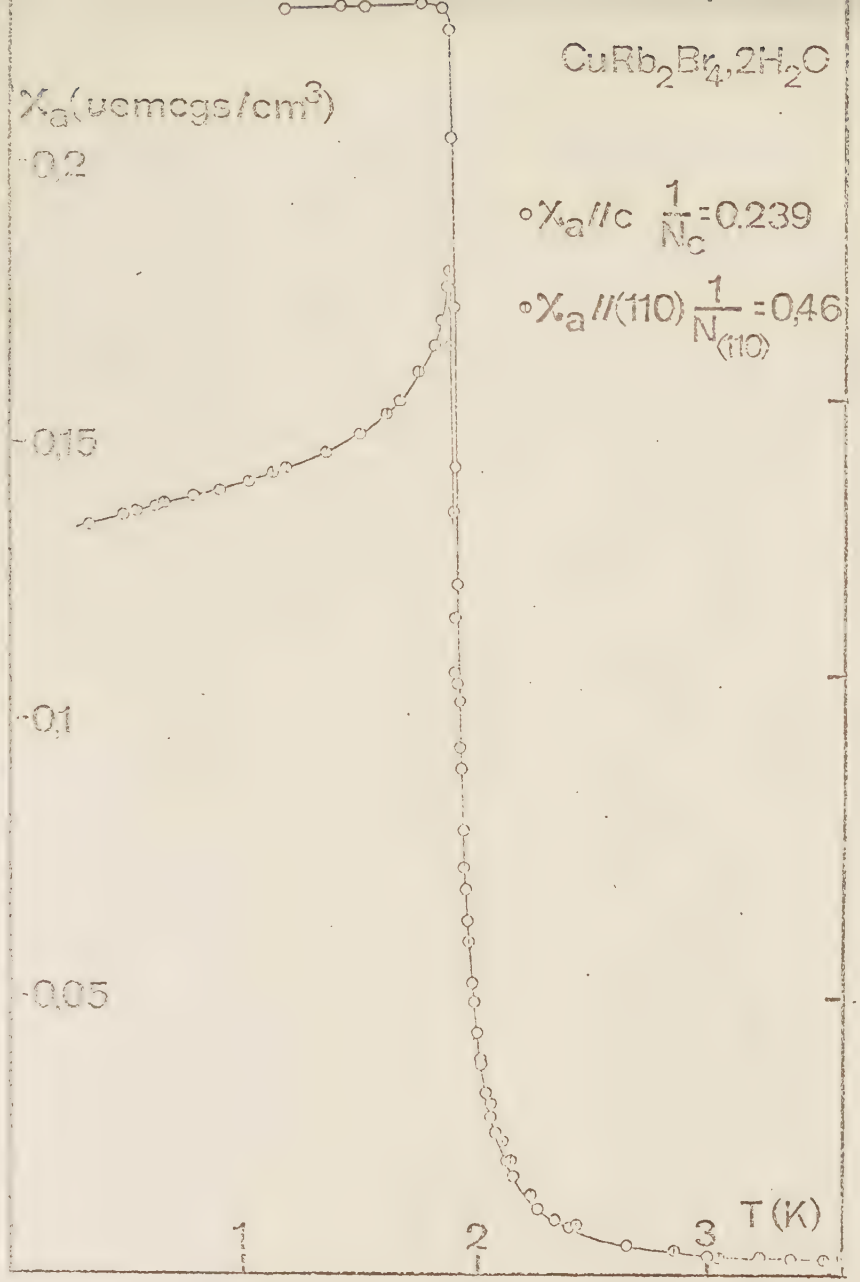
$$\frac{1}{\chi_a} = \frac{1}{\chi_v} + N$$

Ceci signifie que si la susceptibilité vraie devient très grande, la susceptibilité apparente tend vers 1/N.

L'allure de la variation avec la température des susceptibilités apparentes molaires des trois sels étudiés est montrée sur les figures (6.1).

TABLEAU (6.1)

	$Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$		$Cu Rb_2 Br_4, 2H_2O$		$Cu K_2 Cl_4, 2H_2O$	
Axe de mesure	C	(110)	C	(110)	C	(110)
Diamètres de l'ellipsoïde (mm)	16,0-8,6-8,2	14,0-8,8-9,0	sphère 4,18 ± 0,02	10,6-5,4-5,1	11,0-5,9-6,1	15,1-6,0-6,0
Masse (mg)	1829,7 0,3	1756	143,6 ± 0,3	583,2 ± 0,3	523,0 ± 0,3	707,1 ± 0,3
Volume calculé d'après les dimensions (mm^3)	591	581	38,2	153	207	285
Volume calculé d'après la masse et la densité (mm^3)	646	620	38,8	157,6	218	295
Facteur démagnétisant théorique (MKS)	0,187	0,222	0,333	0,173	0,186	0,135



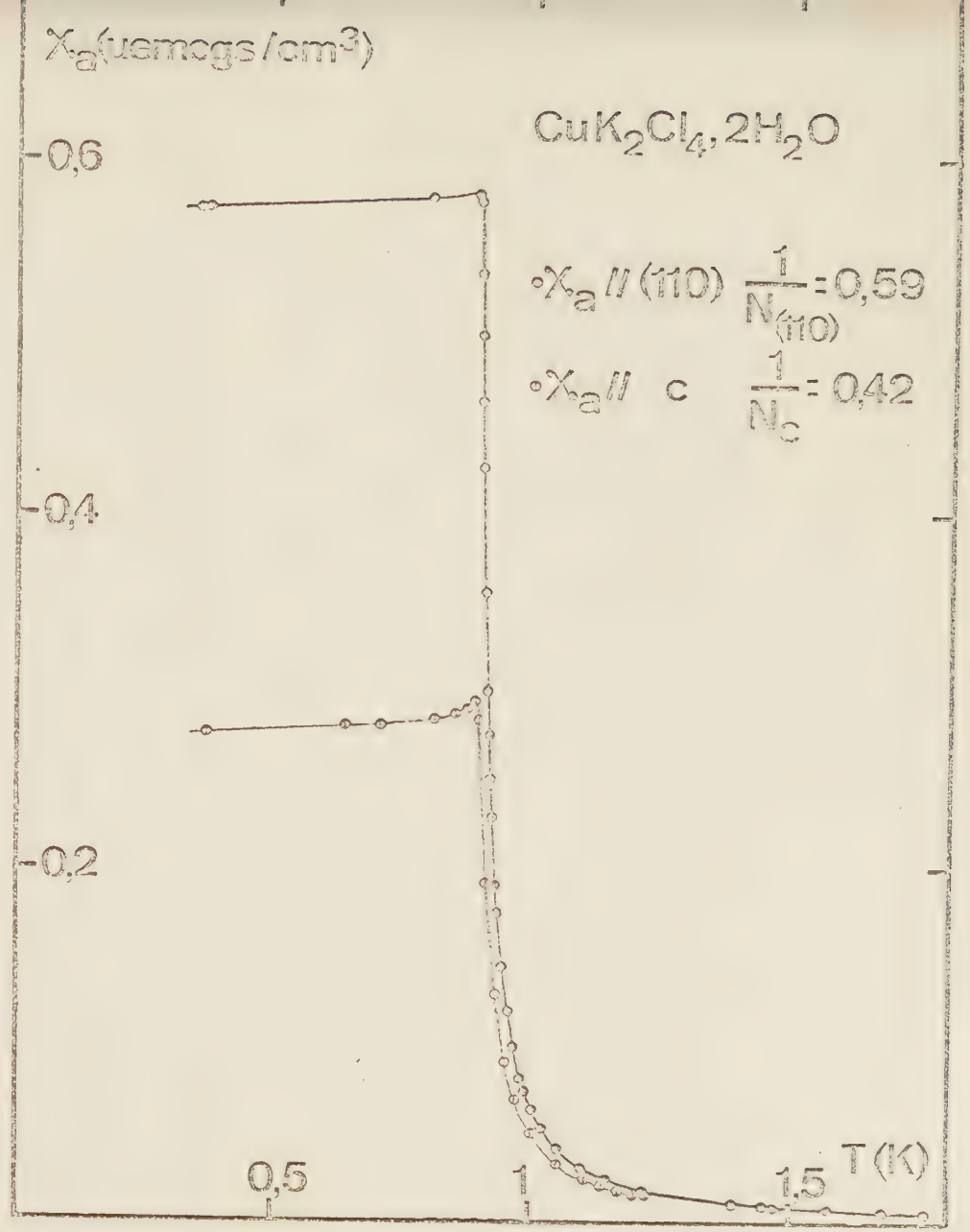


Fig. 6.1 - Susceptibilités apparentes en fonction de la température.

1) $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

Au-dessous de la température critique $T_c \simeq 0{,}89$ K la susceptibilité apparente molaire suivant l'axe cristallographique (110) atteint la valeur limite théorique $\frac{M}{Nd}$ à 1,7 % près. Si on considère que le facteur d'étalonnage de l'appareil de mesure est connu à 1 % près, le facteur démagnétisant à 2 % près, la densité du sel à 0,5 % près, on peut conclure que la valeur maximale de la susceptibilité apparente χ_{max} est égale à $\frac{M}{Nd}$. Nous avons donc calculé χ_v par la formule :

$$(6\ 1.1) \qquad \frac{1}{\chi_v} = \frac{1}{\chi_a} - \frac{1}{\chi_{max}}$$

Le comportement de la susceptibilité suivant l'axe a(1,0,0) est identique à celui de la susceptibilité suivant l'axe (1,1,0).

Suivant l'axe c la susceptibilité apparente reste toujours inférieure à la valeur limite théorique. On en conclut que l'axe ou les axes de facile aimantation sont situés dans le plan (aa).

2) $Cu\ Rb_2\ Br_4\ 2H_2O$

Au-dessous de la température critique $T_c \simeq 1{,}87$ K, la susceptibilité apparente molaire suivant l'axe c atteint la valeur limite $\frac{M}{Nd}$ à 4 %, écart qui peut être expliqué par les incertitudes sur la densité (1 %), la masse (0,3 %), le facteur démagnétisant (2 %) et le facteur d'étalonnage (1 %). Comme pour $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$, la valeur maximale de la susceptibilité sert à calculer le facteur démagnétisant réel et χ_v est calculée par la formule (6.1.1).

Dans le plan (aa) la susceptibilité est isotrope et n'atteint jamais la limite théorique. On peut en conclure que l'axe de facile aimantation est l'axe c.

3) $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$

Au-dessous de la température critique $T_c \simeq 1{,}83$ K, la susceptibilité apparente molaire suivant l'axe c présente un palier inférieur de 10 % à la valeur limite $\frac{M}{Nd}$. Cet écart n'est a priori pas explicable par les incertitu-

des sur les grandeurs utilisées dans les calculs, mais on peut constater sur le tableau que la différence entre le volume de l'échantillon calculé d'après les dimensions et le volume calculé d'après la masse et la densité, est grande, ce qui laisse supposer que l'ellipsoïde n'est pas parfait. Comme par la suite le comportement de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ s'avère être rigoureusement identique à $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ (en particulier les courbes $\frac{\Delta T}{C}$ en fonction de T/T_c sont identiques aux incertitudes près) le facteur démagnétisant du cristal a été choisi pour faire coïncider le palier de la susceptibilité avec $\frac{M}{Nd}$.

Pour les trois sels étudiés, aucune hystérésis n'a jamais été observée. L'étude des susceptibilités se divise en trois parties :
- variation de la susceptibilité avec la température pour $T > 1,5\ T_c$ et comparaison avec les développements en série à haute température ;
- voisinage du point critique ;
- variation de la susceptibilité perpendiculaire en fonction de T pour $T < 0,5\ T_c$ et en fonction d'un champ magnétique appliqué..

(On appelle susceptibilité parallèle la susceptibilité suivant l'axe de facile aimantation, susceptibilité perpendiculaire, celle suivant une direction perpendiculaire à tous les axes de facile aimantation).

II. Variation des susceptibilités parallèles et perpendiculaires en fonction de la température pour $T > 1,5\ T_c$

Wood et Dalton (1966) analysant les mesures de chaleurs spécifiques de Miedema et al (1963) sur $Cu(NH_4)_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ et $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ ont conclu qu'il devait exister dans ces sels une interaction d'échange J_2 entre seconds voisins de l'ordre de 25 % de l'interaction entre premiers voisins J_1. Tout récemment Van Amstel et de Jongh (1974) ont contesté ce résultat à partir de mesures de températures de Curie-Weiss sur $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$: ils pensent que l'interaction entre seconds voisins J_2 doit être de l'ordre de J_1 et même qu'il existe peut-être une interaction non négligeable J_3 entre troisièmes voisins. Dans le but de trouver une confirmation de ce fait, nous avons comparé les susceptibilités expérimentales à la susceptibilité théorique d'un ferromagnétique d'Heisenberg avec des interactions deuxièmes et troisièmes voisins.

1) Théorie

Dalton et Wood (1965) ont calculé le développement en série de $^1/_T$ de la susceptibilité d'un modèle d'Heisenberg de spin $^1/_2$. L'Hamiltonien est de la forme :

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}\,\vec{S}_i.\vec{S}_j = -J_1 \sum_{\substack{i \text{ et } j \\ \text{1er voisins}}} \vec{S}_i.\vec{S}_j - J_2 \sum_{\substack{i \text{ et } j \\ \text{2e voisins}}} \vec{S}_i.\vec{S}_j - J_3 \sum_{\substack{ij \\ \text{3e voisins}}} \vec{S}_i.\vec{S}_j$$

Dans le cas où il n'existe que l'interaction entre premiers voisins, c'est-à-dire $J_2 = J_3 = 0$, le développement en série à hautes températures de la susceptibilité en champ nul a été calculé par Baker et coll. (1967) jusqu'au dixième ordre en $\frac{1}{T}$ ($S = \frac{1}{2}$, réseau cubique centré)

$$\chi \frac{T}{C} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{J_1}{kT}\right)^n$$

C est la constante de Curie = $\frac{ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3k}$

$a_1 = 4$	$a_6 = 708,04166667$
$a_2 = 12$	$a_7 = 1893,289683$
$a_3 = 34,666667$	$a_8 = 5012,108631$
$a_4 = 95,833333$	$a_9 = 13235,51327$
$a_5 = 262,7$	$a_{10} = 34737,96523$

Le nombre de voisins est 8. D'après Baker et coll. (1967), la température critique est donnée par $\frac{J_1}{kT_c} = 0,397$. L'estimation de Lee et Stanley (1971) est de $\frac{J_1}{kT_c} = 0,395 \pm 0,003$ et celle de Wood et Dalton (1967) de $\frac{J_1}{kT_c} = 0,3914 \pm 0,004$. Les différences de T_c n'excèdent pas 1 %. La courbe théorique calculée avec 10 termes est exacte pour $T > 1,4\ T_c$. Au-dessous de cette valeur de T les termes d'ordre supérieur deviennent importants.

Dans le cas $J_3 = 0$, on pose $\frac{J_2}{J_1} = \alpha$. La susceptibilité en champ nul se développe en fonction de $\frac{1}{T}$

$$\chi \frac{T}{C} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n(x)}{2^n . n!} \left(\frac{J_1}{kT}\right)^n$$

Dalton et Wood (1965) ont calculé $j_n(\alpha)$ jusqu'à n = 5 pour un réseau cubique centré :

$$j_1 = 6\alpha + 8$$
$$j_2 = 48\alpha^2 + 192\alpha + 96$$
$$j_3 = 528\alpha^3 + 4032\alpha^2 + 5040\alpha + 1664$$
$$j_4 = 7920\alpha^4 + 89088\alpha^3 + 201024\alpha^2 + 150144\alpha + 36800$$
$$j_5 = 149856\alpha^5 + 2200320\alpha^4 + 7576320\alpha^3 + 9534720\alpha^2 + 5116800\alpha + 1008768$$

La température critique est donnée par la relation $T_c(\alpha) = T_c(0)\ (1+m_1\alpha)$ avec $m_1 = 0{,}94$ (Wood et Dalton, 1967). La température de Curie-Weiss est donnée par

$$\theta = \frac{1}{2}\ (q_1 + \alpha q_2)\ T_c(\alpha)\ \frac{J_1}{kT_c(\alpha)}$$

où q_1 et q_2 sont les nombres de premiers et seconds voisins.
Donc pour un réseau cubique centré :

$$\frac{T_c(\alpha)}{\theta} = \frac{1 + 0{,}94\alpha}{0{,}395(4+3\alpha)}$$

Dans le cas du modèle équivalent, c'est-à-dire $J_1 = J_2$, Dalton et Wood ont calculé le terme $j_6 = 1600639968$. Le nombre de voisins équivalents est alors 14. La courbe $\chi(T)$ calculée avec 6 termes n'est exacte que pour $T > 2T_c$.

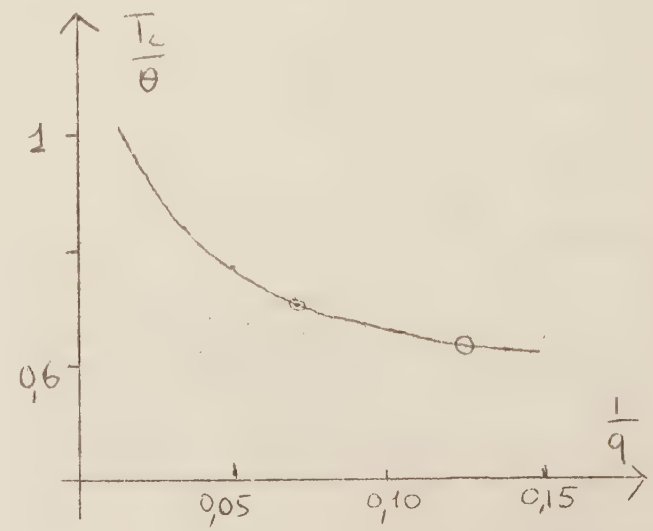
Dans le cas où J_3 est $\neq 0$, Dalton et Wood (1965) ont calculé le développement en série de $\frac{1}{T}$ jusqu'au 6e ordre pour le modèle équivalent $J_1 = J_2 = J_3$. Le nombre de voisins équivalents est alors 26.

D'une manière générale, si le nombre de voisins équivalents est $q > 12$, la température critique est donnée par la relation

$$\frac{J_1}{kT_c} = \frac{2}{q}\left(1 + \frac{6}{q}\right)$$

et la température de Curie Weiss vérifie

$$(6.2.1)\quad \frac{T_c}{\theta} = \frac{q}{q+6} = \frac{1}{1+\frac{6}{q}}$$



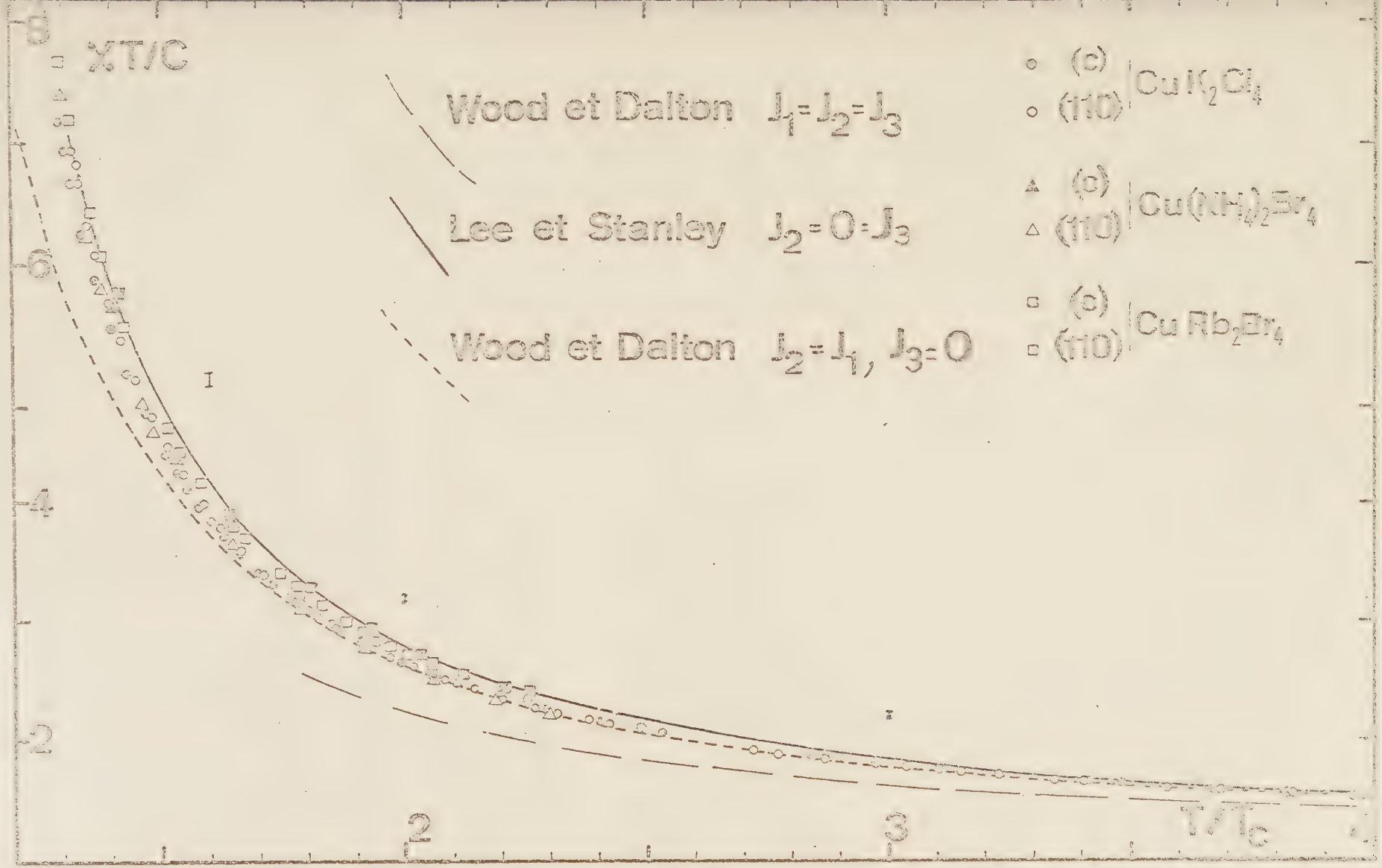


Fig. 6.2 - Comparaison des susceptibilités expérimentales avec les susceptibilités théoriques calculées par les développements en 1/T pour le modèle de Heisenberg de spin 1/2 et de réseau cubique centré et pour différentes valeurs de J_2 et J_3. Les barres situées au-dessous des courbes indiquent l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale.

2) Comparaison avec l'expérience

Sur la figure (6.2) sont portées les valeurs expérimentales $\chi \frac{T}{C}$ en fonction de T/T_c. Il s'agit ici des susceptibilités vraies parallèles et perpendiculaires. L'incertitude de 2 % sur $\frac{T}{C}$ provient essentiellement de l'incertitude sur le facteur d'étalonnage (1 %) et de l'incertitude sur le facteur de Landé (0,5 %) qui apparaît au carré dans C. Les points expérimentaux se distribuent entre les courbes théoriques pour $J_2 = J_3 = 0$ et pour $J_1 = J_2$, $J_3 = 0$. La comparaison des susceptibilités des bromures avec les susceptibilités théoriques n'est pas concluante car on n'a pas pu faire de mesure pour $T > 2,3\ T_c$. Dans tous les cas, il ne semble pas que J_3 soit importante devant J_1 et J_2.

Pour Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ la température critique beaucoup plus basse permet de mesurer directement la température de Curie-Weiss . Sur la figure (6.3) on a tracé $\frac{C}{\chi}$ en fonction de T. Aux hautes températures, le sel doit suivre la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ soit $\frac{C}{\chi} = T - \theta$. On constate que la pente pour $T > 3,7$ K est bien égale à 1. La valeur de θ ainsi mesurée est égale à 1,24 K ou peut-être un peu supérieure, vu la petite portion de la courbe assimilable à une droite. Le rapport $\frac{T_c}{\theta}$ est égal ou légèrement inférieur à 0,72.

A partir de cette valeur on calcule le nombre de voisins équivalents par la formule (6.2.1) soit $q \leq 16$. Dans le tableau (6.2) sont reportés les paramètres critiques expérimentaux de K_2 Cu Cl_4, $2H_2O$ et théoriques pour un réseau cubique centré avec des interactions 1er, 2e et 3e voisins.

TABLEAU (6.2) - Paramètres critiques expérimentaux et théoriques d'un modèle d'Heisenberg cubique centré.

	Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$	interactions 1er voisins	interactions 2e voisins	interactions 3e voisins
T_c/θ	0,72	0,63	0,70	0,81
$\frac{S_\infty - S_c}{R}$	0,222 (a)	0,235	0,210	
$\frac{-E_c}{RT_c}$	0,384 (a)	0,460	0,357	

(a) Miedema et coll. (1963)

En conclusion, le modèle d'Heisenberg avec interactions entre seconds voisins $J_2 = J_1$ est celui qui est le plus proche de l'expérience. Il ne semble pas que J_3 puisse être importante. Pour les bromures, le nombre de voisins équivalents trouvé par Van Amstel est $q = 17$ à partir de $T_c/\theta = 0{,}74$. La différence entre bromures et chlorures n'est pas significative. Dans la suite nous supposerons donc $J_1 = J_2$ et $J_3 = 0$.

III. Voisinage du point critique

D'après l'hypothèse de Scaling (voir chapitre 3) la susceptibilité parallèle vraie en champ nul d'un ferromagnétique varie en fonction de la température au voisinage du point critique suivant la loi

$$\chi = \Gamma \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma} \qquad (6.3.1)$$

Pour vérifier une telle loi, il suffit en principe de tracer $\log \chi$ en fonction de $\log \frac{T-T_c}{T_c}$. Mais on s'aperçoit que la pente de la droite obtenue varie fortement avec le T_c choisi. La première difficulté est donc de déterminer T_c avec précision. On remarque sur les courbes expérimentales (6.1) χ apparent en fonction de T, que la température critique n'est pas bien définie : les courbes présentent un arrondi au voisinage de T_c au lieu de l'angle presque droit prévu par la théorie. On peut avoir une bonne estimation de T_c en extrapolant la courbe expérimentale pour $T > T_c$ à peu près en ligne droite jusqu'à χ max. Une valeur plus précise de T_c est donnée par la position du pic de la susceptibilité perpendiculaire. Mais comme les échantillons utilisés pour les mesures de susceptibilité perpendiculaire et parallèle ne sont pas les mêmes, il peut exister de légères différences entre les températures critiques (voir chapitre 7).

La seule méthode théoriquement satisfaisante est celle de Kouvel et Fisher (1964).

Dérivons (6.3.1) par rapport à T

$$\frac{d\chi}{dT} = -\frac{\Gamma\gamma}{T_c}\left(\frac{T-T}{T_c}\right)^{-\gamma-1}$$

d'où (6.3.2) $\quad \chi\left(\frac{d\chi}{dT}\right)^{-1} = \frac{T_c}{\gamma}\,\frac{T-T_c}{T_c} = -\frac{1}{\gamma}\,(T-T_c)$

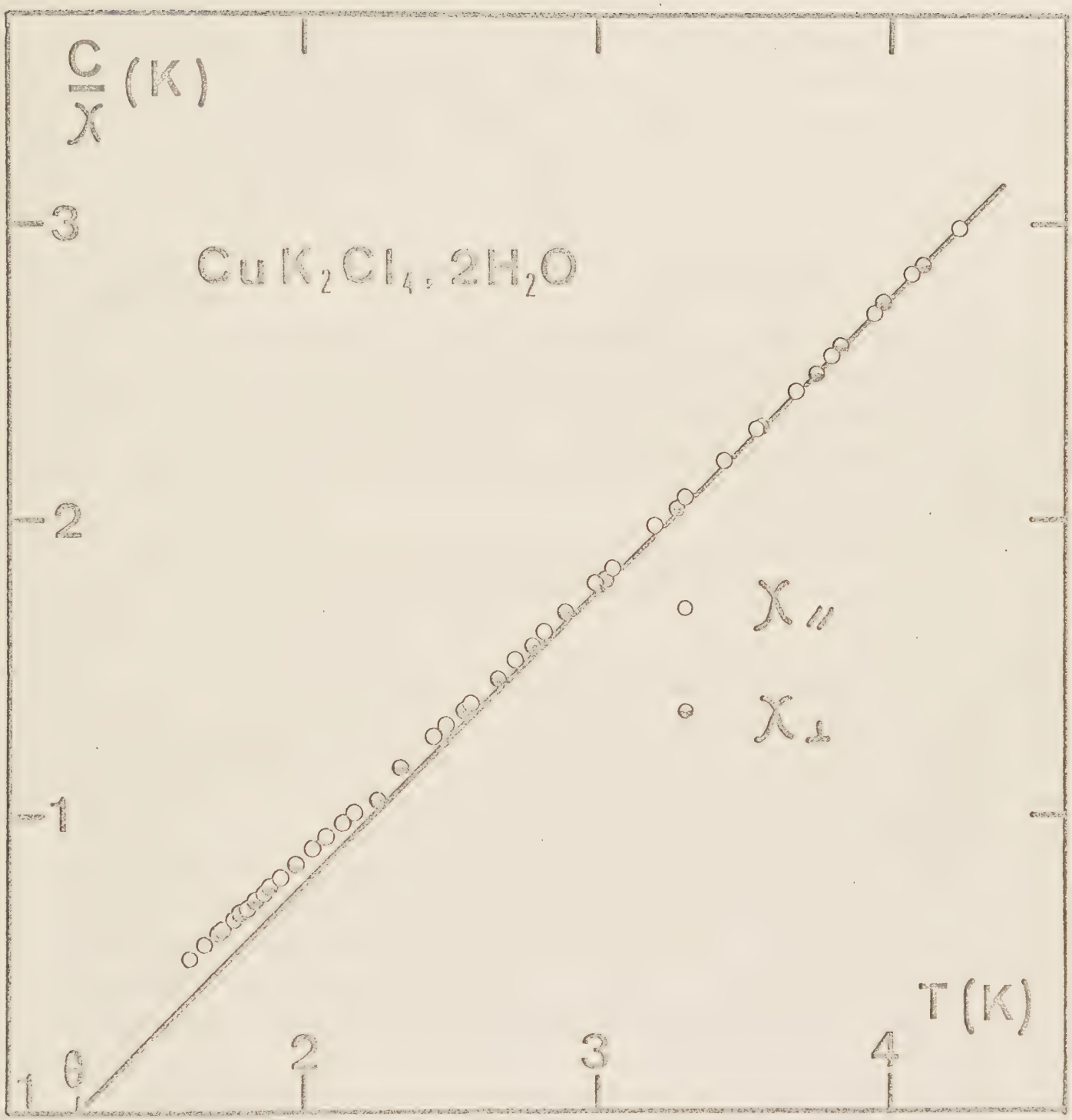


Fig.6.3 - Détermination de la température de Curie-Weiss de Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$. La pente de la droite est 1.

La courbe $-\chi\left(\frac{d\chi}{dT}\right)^{-1}$ en fonction de T est une droite de pente $1/\gamma$ qui coupe l'axe des T en T_c. Etant donné deux points expérimentaux suffisamment rapprochés (χ_1, T_1) et (χ_2, T_2) on calcule les grandeurs

$$T^* = -\frac{\frac{\chi_1+\chi_2}{2}(T_1-T_2)}{\chi_1-\chi_2} \simeq -\frac{\chi}{\frac{\partial\chi}{\partial T}}$$

et T_{moyen} $T_m = \frac{T_1+T_2}{2}$ puis on trace T^* en fonction de T_m (voir courbes 6.4).

Les points ainsi obtenus sont assez irrégulièrement disposés surtout pour $T > 1{,}1T_c$. En effet l'incertitude sur T^* est d'autant plus grande que $\chi_1-\chi_2$ et T_1-T_2 sont petits. Pour obtenir une courbe régulière, on constate qu'il faut choisir les points expérimentaux de sorte que $2\frac{\chi_1-\chi_2}{\chi_1+\chi_2}$ soit $\geqslant 0{,}1$. Les coefficients γ et T_c sont calculés par une méthode de moindres carrés.

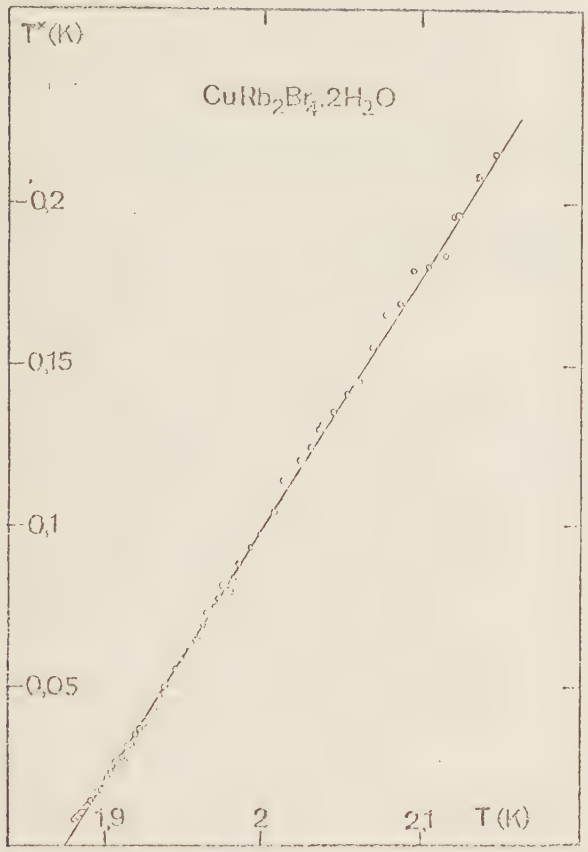
Ensuite, prenant la valeur de T_c ainsi calculée, nous avons tracé $\log\chi$ en fonction de $\log\frac{T-T_c}{T_c}$ puis recalculé γ et Γ par une méthode de moindres carrés. (Fig. 9.2)

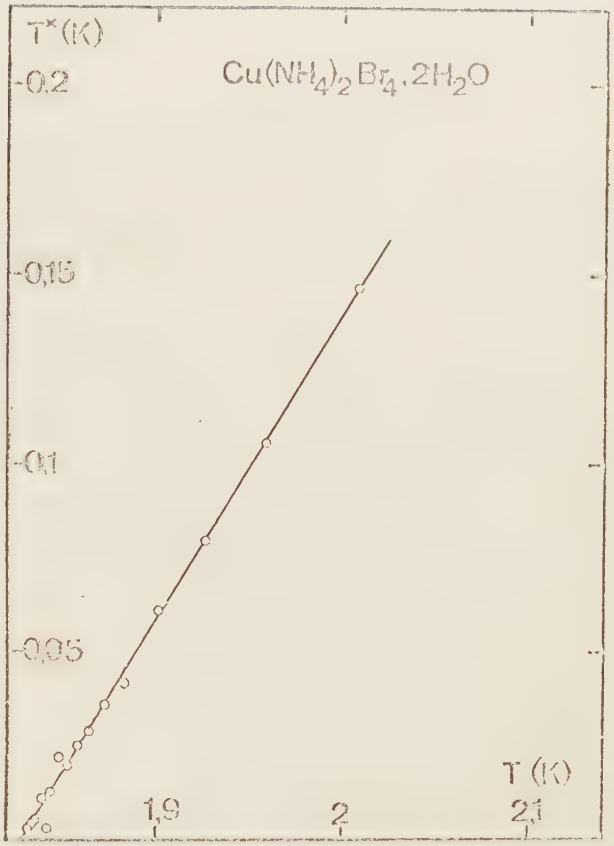
Dans le tableau (6.3) sont portés tous les résultats des calculs décrits ci-dessus pour les trois sels étudiés. De préférence à Γ nous avons calculé plutôt $\frac{\Gamma T_c}{C}$ (C constante de Curie) qui est un nombre sans dimension et qui permet la comparaison entre les différents sels. On constate qu'aux incertitudes près, ceux-ci ont un comportement identique. La précision des expériences sur $Cu(NH_4)_2\,Br_4,\,2H_2O$ est moins bonne que sur les autres sels. Tout en restant compatible avec elles, la valeur de γ de $Cu(NH_4)_2\,Br_4,\,2H_2O$ semble être légèrement inférieure à celles mesurées précédemment par Suzuki et Watanabe, ou De Jongh et Miedema. Ceci est dû probablement au fait que toutes les expériences sur ce sel sont imparfaites :

- De Jongh et Miedema utilisent un cristal probablement impur (T_c = 1,773 K) et taillé en cylindre. Le facteur démagnétisant est inhomogène dans l'échantillon.
- Suzuki et Watanabe utilisent une sphère approximative, donc le facteur démagnétisant est grand et la précision sur χ vraie est moins bonne.
- Nous mêmes utilisons un échantillon taillé en ellipsoïde approximatif et on a vu que la susceptibilité apparente n'atteignait pas l'inverse du facteur démagnétisant théorique.

TABLEAU (6.3) - Températures de Curie et paramètres γ et $\int$ déduits des mesures de susceptibilité

	$Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$	$Cu Rb_2 Br_4, 2H_2O$	$Cu K_2 Cl_4, 2H_2O$
T_c estimé par extrapolation de la courbe $\chi_{//} = f(T)$	$1,829 \pm 0,001$	$1,873 \pm 0,001$	$0,895 \pm 0,001$
T_c estimé par le pic de susceptibilité perpendiculaire	$1,8255 \pm 0,001$	$1,8730 \pm 0,0005$	$0,892 \pm 0,001$
γ et T_c calculés par la méthode de Kouvel et Fisher	$1,827 \pm 0,002$ $\gamma = 1,26 \pm 0,02$ $2.10^{-3} < \varepsilon < 10^{-1}$	$1,8739 \pm 0,0005$ $= 1,28 \pm 0,015$ $8,5.10^{-3} < \varepsilon < 7.10^{-2}$	$0,8957 \pm 0,0003$ $= 1,28 \pm 0,01$ $5.10^{-3} < \varepsilon < 1,5.10^{-1}$
γ : courbe $\log \chi = f\left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)$	$1,275 \pm 0,017$ $2.10^{-3} < \varepsilon < 2,2.10^{-1}$	$1,29 \pm 0,01$ $5.10^{-3} < \varepsilon < 3.10^{-1}$	$1,28 \pm 0,01$ $1,5.10^{-3} < \varepsilon < 3.10^{-1}$
$\frac{\int T_c}{C}$	$1,22 \pm 0,08$	$1,26 \pm 0,05$	$1,27 \pm 0,05$
Mesures Suzuki et Watanabe (1971)	$\gamma = 1,30 \pm 0,03$ $2.10^{-3} < \varepsilon < 10^{-1}$ $T_c = 1,831 \pm 0,001$		
Mesures de De Jongh et Miedema (1970)	$\gamma = 1,31 \pm 0,02$ $8.10^{-3} < \varepsilon < 3.10^{-1}$ $\frac{\int T_c}{C} = 1,22 \pm 0,15$ $T_c = 1,773 \pm 0,001$		





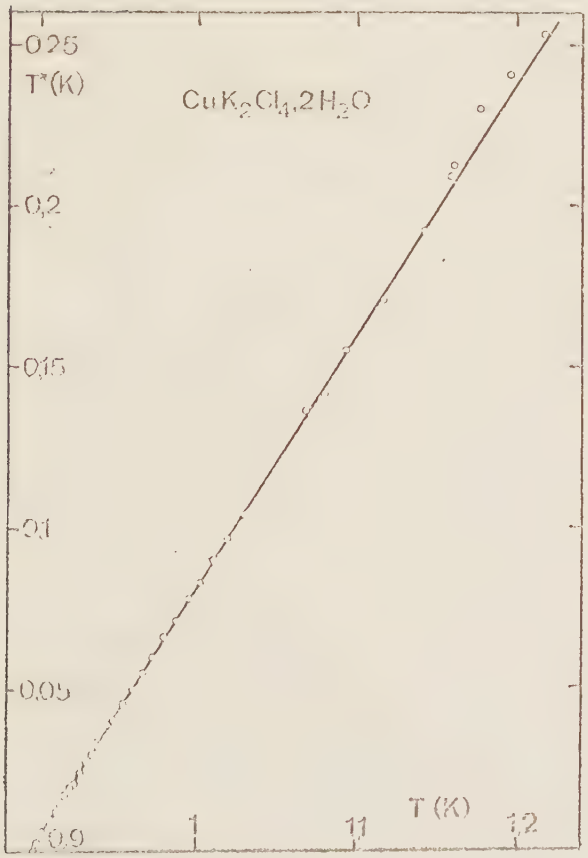


Fig.6.4 - Détemination de T_c par la méthode de Kouvel et Fisher pour les trois sels.

IV. Etude des susceptibilités perpendiculaires à basse température

1) Variation de la susceptibilité perpendiculaire en champ nul en fonction de la température (Fig. 6.5)

Le comportement de la susceptibilité perpendiculaire des trois sels est qualitativement semblable : quand T décroit, $\chi_\perp$vraie atteint un maximum aigu pour $T = T_c$ ou T très peu différent de T_c, puis décroit de plus en plus lentement jusqu'à T = OK. La valeur de $\chi_\perp$ à OK nous donne une première estimation du champ d'anisotropie H_A (voir chapitre 4).

$$\frac{\chi_\perp(0K)}{n g_\perp \mu_B S} = \frac{g_\perp}{g_{//}} \frac{1}{H_A}$$

- On ne peut comparer la courbe expérimentale $\chi_\perp$vraie = f(T) avec la courbe théorique (4.3.8) que dans le cas de $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ où il y a suffisamment de points expérimentaux et où la température minimale est assez basse. La valeur $\chi_\perp(OK)$ = 30,3 uemcgs/mole a été choisie de façon qu'expérience et théorie coïncident le mieux possible. Cet accord est très satisfaisant jusqu'à $T/T_c = 0,7$. Le champ d'anisotropie déduit de $\chi_\perp(OK)$ est de $(220 \pm 13)O_e$: l'incertitude provient surtout de l'incertitude sur le facteur démagnétisant et de celle sur le facteur d'étalonnage.

- Dans le cas de $Cu(NH_4)\ Br_4,\ 2H_2O$ nous n'avons pas fait de mesure à très basse température mais la susceptibilité perpendiculaire est très peu différente de celle de $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ dans le domaine exploré. On peut en conclure sans risque que $\chi_\perp(OK)$ = 29 uemcgs/mole soit un champ d'anisotropie de $(230 \pm 15)O_e$.

- Pour $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ il existe trop peu de points expérimentaux et la température minimale est trop élevée pour permettre une comparaison précise avec la théorie. La susceptibilité est ici trois fois plus grande que chez les bromures et beaucoup plus proche de l'inverse du facteur démagnétisant. L'incertitude sur la susceptibilité vraie atteint 12 %. Cependant on peut extrapoler grossièrement la courbe à OK et on obtient ainsi $\chi_\perp(OK) \simeq (102 \pm 12)$ uemcgs/mole équivalent à un champ d'anisotropie de $(52 \pm 6)O_e$.

Malgré l'imprécision des points il ne semble pas que la courbe théorique (4.3.8) $\chi_\perp = f(T)$ coïncide avec la courbe expérimentale. Mais il faut se souvenir que la courbe théorique a été calculée dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, ce qui n'est pas le cas de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$, car, comme nous le verrons plus loin, il existe deux directions de facile aimantation dans ce sel.

2) Variation de la susceptibilité perpendiculaire avec le champ appliqué

a) $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$

Toutes les mesures de susceptibilité perpendiculaire en présence d'un champ ont été faites sur le même échantillon en forme d'ellipsoïde allongé suivant une direction (1,1,0). Les facteurs démagnétisants sont en MKS 0,173 suivant le grand axe et 0,414 suivant les directions perpendiculaires, en particulier suivant l'axe c.

- Le champ appliqué est parallèle à la direction (1,1,0) de mesure de la susceptibilité perpendiculaire : nous avons tracé plusieurs courbes $\chi_{\perp a} = f(H)$ pour diff&rentes températures. Sur la figure (6.6) l'ordonnée de la courbe à 4,2 K est multipliée par 10. Dès que T devient inférieure à T_c, les courbes prennent la forme approximative d'une marche d'escalier d'autant plus parfaite et de longueur plus grande que la température est plus basse. Seule la courbe à 0,35 K permet d'estimer le champ d'anisotropie par la méthode du paragraphe 4.III.2a car la théorie du champ moléculaire n'est valable qu'à $T \ll T_c$. La longueur de la marche d'escalier est donnée par le champ pour lequel la valeur de la susceptibilité est la moitié de la valeur en champ nul, soit 272 O_e. Le champ démagnétisant Dx est calculé par la formule (4.3.10) Dx = 83 O_e. Finalement le champ d'anisotropie à 0,35 K estimé par cette méthode est de $(203 \pm 20) O_e$.

- Le champ appliqué est parallèle à la direction de facile aimantation c. Sur la figure (6.7) sont tracées les courbes $1/\chi_{\perp a}$ en fonction du champ appliqué pour trois températures. Elles ont approximativement la forme prévue par la théorie du champ moléculaire (4.III.2b) mais on remarque que la partie supérieure de la courbe à T = 1,765 K n'est pas une droite, cette

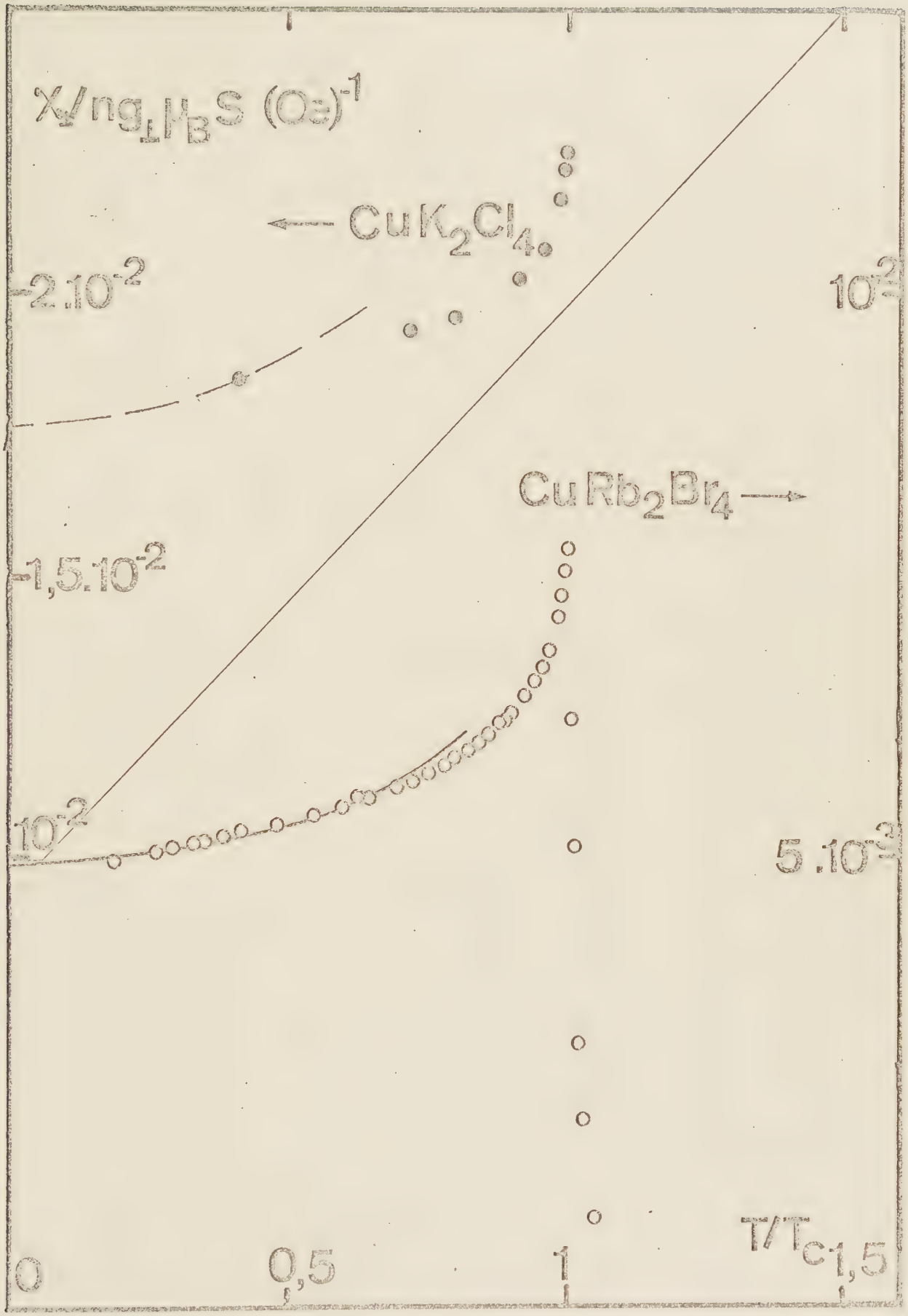


Fig. 6.5 - Variation de la susceptibilité perpendiculaire vraie en fonction de la température pour $T < T_c$. L'échelle de Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ est à gauche, celle de Cu Rb_2 Br_4, $2H_2O$ à droite. Les courbes en traits plein et pointillé sont les courbes calculées par la formule (4.3.8).

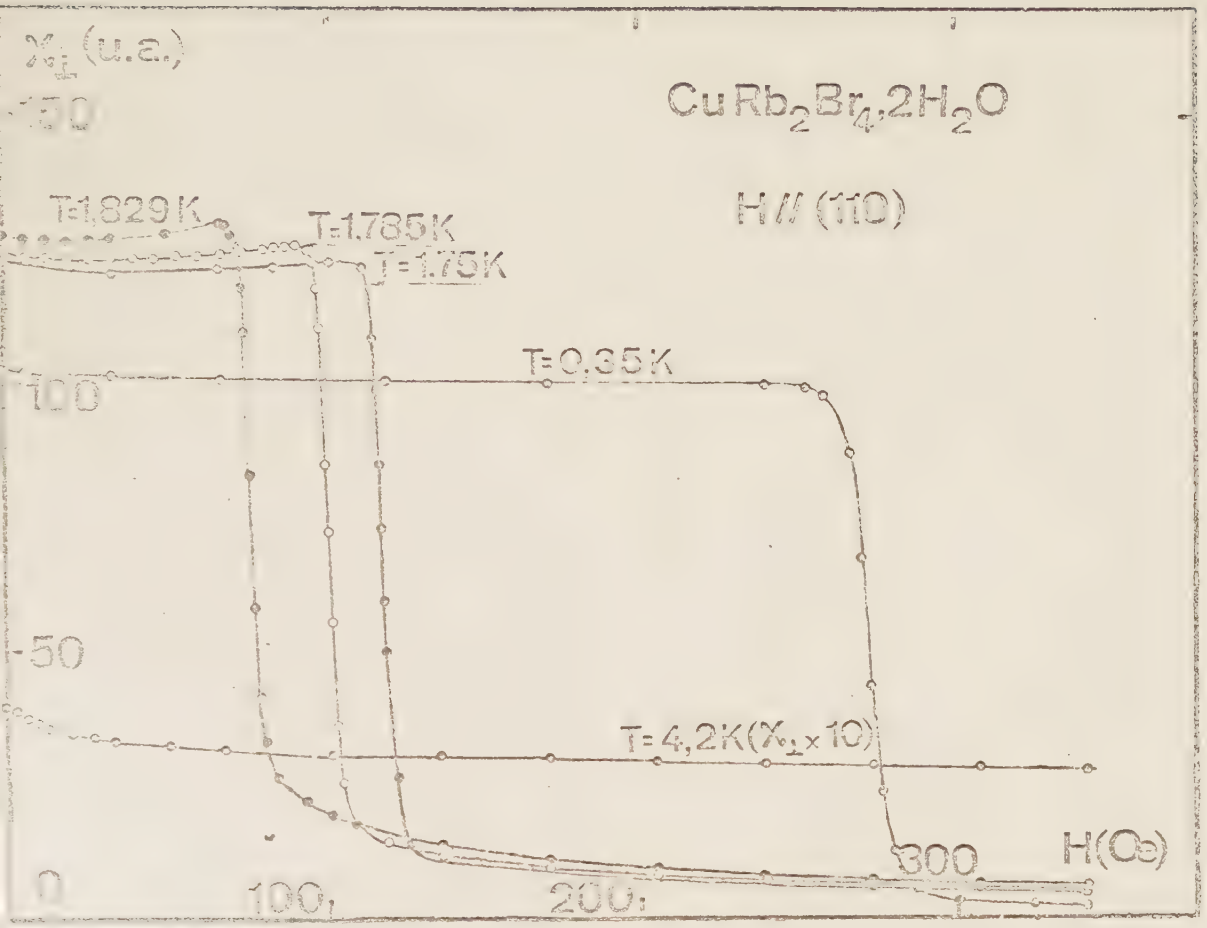


Fig. 6.6 - Variation de la susceptibilité perpendiculaire apparente en fonction du champ appliqué parallèlement à la direction de mesure de la susceptibilité.

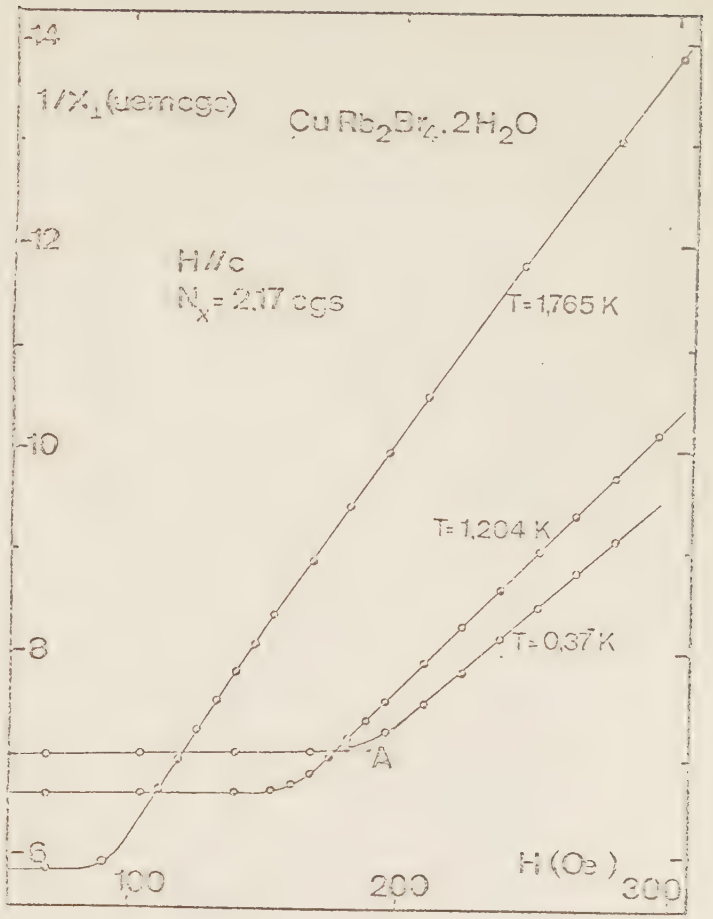


Fig. 6.7 - Variation de la susceptibilité perpendiculaire apparente en fonction du champ appliqué parallèlement à l'axe de facile aimantation c.

température étant trop élevée pour que la théorie du champ moléculaire soit valable. Le point anguleux extrapolé A de la courbe à T = 0,37 K est situé à 190 O_e alors que le champ démagnétisant calculé est de 184 O_e. Cette petite différence s'explique par l'incertitude sur le facteur démagnétisant. La pente de la droite coïncide à 5 % près avec la pente théorique donnée par la formule (4.3.15). On extrapole la droite expérimentale jusqu'au point B d'ordonnée Nx : H_A est égal à la différence entre les abscisses des points A et B soit $(206 \pm 20) O_e$ à 0,37 K.

b) $Cu\ K_2\ Cl_4, 2H_2O$

Pour tous les échantillons le champ est appliqué suivant la direction de mesure de la susceptibilité à basse température : 0,36 K.

- Le comportement de la susceptibilité suivant les directions (1 0 0) et (1 1 0) est identique aux incertitudes près : la longueur du palier de susceptibilité est égale au champ démagnétisant calculé :
longueur du palier de susceptibilité dans la direction (1 1 0) : 75,2 O_e
longueur du palier de susceptibilité dans la direction (1 0 0) : 78,7 O_e
champ démagnétisant calculé pour T = 0,36 K 74,9 O_e

- Suivant la direction c le palier de susceptibilité est plus long (140 O_e) que le champ démagnétisant calculé (96 O_e) ce qui donne un champ d'anisotropie de 44 O_e à 0,36 K. La température expérimentale $T/T_c \simeq 0,4$ n'est pas assez basse pour qu'on ait une bonne estimation du champ d'anisotropie à OK. On peut pourtant en déduire qu'il est de l'ordre de 50 O_e.

Dans le tableau (6.4) sont récapitulés les résultats des différentes mesures de H_A

TABLEAU (6.4) Valeurs de H_a déduites des expériences de susceptibilités perpendiculaires

Méthodes	$\chi_\perp$ (0 K)	$\chi_\perp$ en présence d'un champ $\perp$ à l'axe facile	$\chi_\perp$ en présence d'un champ // à l'axe facile
$Cu\ Rb_2\ Br_4, 2H_2O$	$(220 \pm 13) O_e$ à OK	$(203 \pm 20) O_e$ à 0,35 K	$(206 \pm 20) O_e$ à 0,37K
$Cu\ K_2\ Cl_4, 2H_2O$	$(520 \pm 6) O_e$ à OK	$(44 \pm 5) O_e$ à 0,36K	

On constate que toutes ces mesures sont bien cohérentes compte-tenu du fait que le champ d'anisotropie mesuré à 0,36 K est inférieur à sa valeur à 0K. La valeur trouvée pour les bromures confirme celle de 200 O_e déduite par Suzuki et Watanabe (1967) d'expériences de résonance électronique sur $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$. Pour les bromures finalement l'anisotropie d'échange est de l'ordre de 6.10^{-3}. Pour $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$, elle est plus faible, de l'ordre de 3.10^{-3}.

Références

Baker G.A., Gilbert H.E., Eve J., Rushbrooke G.S. (1967) Phys. Rev. 164, 800.

Dalton N.W., Wood D.W. (1965) Phys. Rev. 138, A 779.

De Jongh L.J., Miedema A.R. (1970) Physica 46, 44.

Kouvel J.S., Fisher M.E. (1964) Phys. Rev. 136, A 1626.

Lee M.H., Stanley H.E. (1971) Phys. Rev. B 4, 1613.

Miedema A.R., van Kempen H., Huiskamp W.J. (1963) Physica 29, 1266.

Suzuki H., Watanabe T. (1967) Phys. Lett. 26A, 103.

Suzuki H., Watanabe T. (1971) J. Phys. Soc. Japan, 30, 367.

Van Amstel W.D., De Jongh L.J. (1974) Solid State Com. 14, 491.

Wood D.W., Dalton N.W. (1966) Proc. Phys. Soc. 87, 755.

Chapitre 7

EXPERIENCES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil précieux pour atteindre les propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En effet, les fréquences de résonance d'un noyau dépendent du champ magnétique local au site de ce noyau, et non pas du champ magnétique moyenné dans le volume de l'échantillon qui intervient dans les mesures de susceptibilité ou d'aimantation induite. L'intensité du champ magnétique local est en général rigoureusement proportionnelle à l'aimantation des ions magnétiques et sa direction dépend fortement de la direction de l'aimantation. Ainsi, par RMN, on peut étudier avec précision l'aimantation spontanée en champ nul même au voisinage du point critique.

Une étude très complète de la RMN dans les sels ayant la structure de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ a été faite simultanément avec la nôtre par Klaassen (1972, 1973 a et b) dans le but de préciser la nature des interactions magnétiques liant les différents ions. Aussi nous comparons souvent nos résultats à ceux de Klaassen. Nous nous sommes limités à la RMN sur l'hydrogène de l'eau et sur les halogènes.

I. Théorie de la RMN de l'hydrogène et des halogènes dans les sels ayant la structure de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

L'Hamiltonien général d'un spin nucléaire I comprend un terme d'interaction $\mathcal{H}_Q$ du moment quadrupolaire $\| Q \|$ du noyau avec le gradient du champ électrique (GCE), un terme d'interaction $\mathcal{H}_m$ du moment magnétique nucléaire avec le champ magnétique local $\vec{H}_1$ et un terme d'interaction du moment magnétique avec les autres moments magnétiques nucléaires $\mathcal{H}_{nn}$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \quad Q + \quad nn$$

$$\mathcal{H}_m = -\gamma\hbar\ \vec{I}.\vec{H}_1 \qquad (7.1.1.)$$

$$\mathcal{H}_Q = \| Q \| \ .\ \| \vec{\nabla}\vec{E} \|$$

γ est le rapport gyromagnétique du noyau

Le moment quadrupolaire est nul dans le cas d'un spin $I = \frac{1}{2}$

* $\mathcal{H}_Q$: $\| \vec{\nabla}\vec{E} \|$ est le tenseur du gradient du champ électrique (GCE) au site du noyau.

L'élément couvrant du tenseur de GCE est $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ où x_i et x_j représentent x, y, z.

V est le potentiel électrostatique à l'intérieur du cristal. Le tenseur de GCE est symétrique et sa trace est nulle

$$T_r \| \vec{\nabla}\vec{E} \| = \vec{\nabla}^2 V = 0$$

On peut donc le diagonaliser, et choisir de nouveaux axes orthogonaux X,Y,Z tels que $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$

On note d'habitude : $eq = V_{ZZ}$, $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$ avec $0 \leq \eta \leq 1$ (7.1.2.)

e est la charge du proton, η l'asymétrie du GCE

$\mathcal{H}_Q$ se récrit alors sous la forme

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)} \left[3 I_Z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \qquad (7.1.3.)$$

I_Z, I_+ et I_- sont les opérateurs de spin habituels.

En réalité l'équation (7.1.3) est valable quelque soit le nom des axes de coordonnées du moment que le tenseur de GCE est diagonal (voir appendice B). Si on change le nom des axes, eq et η sont toujours définis par (7.1.2.), mais alors η peut prendre n'importe quelle valeur.

* $\mathcal{H}_m$: le champ local $\vec{H}_l$ est la somme de plusieurs champs d'origines différentes :

$$\vec{H}_I = \vec{H}_o + \vec{H}_{dem} + \vec{H}_L + \vec{H}_{dip} + \vec{H}_{hf} \qquad (7.1.4.)$$

On appelle $\vec{M}$ l'aimantation globale par unité de volume

$\vec{H}_o$ est le champ extérieur

$\vec{H}_{dem}$ est le champ démagnétisant $= -N\vec{M}$ quand le cristal est en forme d'ellipsoïde et que $\vec{M}$ est uniforme et parallèle à l'un de ses axes

$\vec{H}_{dem} = 0$ quand $\vec{H}_o = 0$

$\vec{H}_L$ est le champ de Lorentz $= \frac{4\pi}{3} \vec{M}$

$= 0$ quand $\vec{H}_o = 0$

$\vec{H}_{dip}$ est le champ magnétique dipolaire créé au site du noyau par tous les moments magnétiques électroniques $\vec{\mu}_i = \sum_i \frac{1}{r_i^3} \left[\frac{3(\vec{\mu}.\vec{r}_i)\vec{r}_i}{r_i^2} - \vec{\mu}_i \right]$

où $\vec{r_i}$ est le rayon vecteur entre $\vec{\mu_i}$ et le noyau

$\vec{H_{hf}}$ est le champ hyperfin dû principalement au spin électronique $\vec{S}$ le plus voisin. L'hamiltonien décrivant l'interaction hyperfine s'écrit $-\vec{I}.\|A\|.\vec{S}$ où $\|A\|$ est le tenseur hyperfin à 3 lignes et 3 colonnes

$$\vec{H_{hf}} = \frac{\|A\|.\vec{S}}{\gamma \hbar}$$

* $\mathcal{H}_{nn}$: Dans le cas qui nous occupe, le moment nucléaire interagit avec les autres moments magnétiques nucléaires, essentiellement par interaction dipolaire

$$\mathcal{H}_{nn} = \sum_i \frac{\gamma\gamma_i \hbar^2}{r_i^3}\left[3\frac{(\vec{I}_i.\vec{r_i})(\vec{I}.\vec{r_i})}{r_i^2} - \vec{I}_i.\vec{I}\right]$$

Dans tous les cas que nous rencontrerons, $\mathcal{H}_{nn}$ étant très petit devant $\mathcal{H}_Q$ ou $\mathcal{H}_m$ sera considéré comme une perturbation.

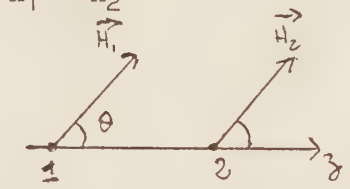
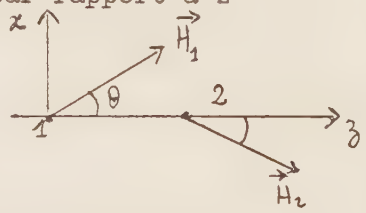
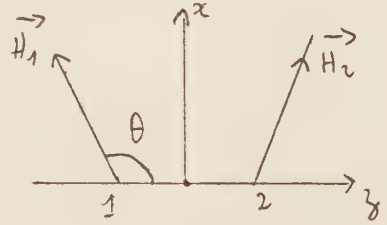
1) R.M.N. des protons d'une molécule d'eau

Les noyaux d'hydrogène ont un spin $\frac{1}{2}$, donc le terme d'interaction quadrupolaire est nul. L'Hamiltonien se réduit à $\mathcal{H} = \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{nn}$ avec $\frac{\gamma}{2\pi} = 4{,}2577.10^3$ Hz/G

Si on néglige $\mathcal{H}_{nn}$, les niveaux d'énergie d'un proton sont $-\frac{1}{2}\gamma\hbar H_1$ et $+\frac{1}{2}\hbar H_1$ et on observe une raie de résonance à la fréquence $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_1$. On connait ainsi très simplement l'intensité du champ local au site du proton et en faisant varier l'intensité ou l'orientation de $\vec{H_0}$ on peut calculer $\vec{H_{dip}} + \vec{H_{hf}}$.

$\mathcal{H}_{nn}$ modifie légèrement ce schéma (Abragam, 1961). L'interaction avec les noyaux éloignés est très faible et ne contribue qu'à l'élargissement de la raie. Mais dans une molécule d'eau le champ créé par un proton au site de l'autre proton est de l'ordre de 5 G. Dans le cas général, chacune des raies des 2 protons se dédouble : on observe 4 raies qui se réduisent à 2 dans certains cas de symétrie, et quand l'intensité du champ local est la même pour les 2 protons. Dans le tableau (7.1) sont récapitulées les fréquences prévues par le calcul ainsi que leur intensité suivant la disposition des champs locaux $\vec{H_1}$ et $\vec{H_2}$ et du champ de radiofréquence nécessaire pour exciter la résonance.

TABLEAU (7.1) - Spectre de résonance d'une molécule d'eau dans quelques cas particuliers

Cas	disposition de H_1 et H_2	direction du champ de radiofréquence	fréquences de résonance	intensité des raies proportionnelle à
I	$\vec{H_1} = \vec{H_2}$ 	$/\!/\ \vec{H_1}$	pas de raie	0
		$\perp\ \vec{H_1}$	$\nu \pm \frac{3}{4} h\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{r^3}(1-3\cos^2\theta)$	1
II	$\vec{H_2}$ symétrique de $\vec{H_1}$ par rapport à z 	x	$\nu \pm h\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{4r^3}(5+\cos^2\theta)$	$\cos^2\theta$
		y		1
		z	$\nu \pm h\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{4r^3}(1-3\cos^2\theta)$	$\sin^2\theta$
III	$\vec{H_2}$ symétrique de $\vec{H_1}$ par rapport à x 	x	$\nu \pm h\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{4r^3}(1+3\cos^2\theta)$	$\cos^2\theta$
		y	$\nu \pm h\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{4r^3}(3+\cos^2\theta)$	1
		z		$\sin^2\theta$

On appelle z l'axe qui joint les 2 protons, θ l'angle de $\vec{H_1}$ avec z. On a toujours $|\vec{H_1}| = |\vec{H_2}|$. On note $= \frac{\gamma}{2\pi} |\vec{H_1}|$, et r la distance entre les 2 protons.

2) R.M.N. des halogènes Cl et Br (voir appendice B)

Dans le cas des halogènes, $\mathcal{H}_{nn}$ est très faible et ne contribue qu'à élargir les raies. On le néglige complètement dans le calcul des fréquences de résonance. Les noyaux de chlore ou de brome ont un spin $\frac{3}{2}$ donc un moment quadrupolaire. On connait avec précision le rapport des moments quadrupolaires de divers isotopes :

$$\frac{Q(^{79}Br)}{Q(^{81}Br)} = 1{,}197 \qquad \text{et} \qquad \frac{Q(^{37}Cl)}{Q(^{35}Cl)} = 0{,}7878$$

L'Hamiltonien est de la forme générale (7.1.1)

a) Si le champ local est nul, on observe une raie unique appelée résonance quadrupolaire pure (RQP) de fréquence ν_Q

$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2h}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}$$

b) Si le champ local est parallèle à l'un des axes du GCE, le spectre se compose de 6 raies dont les intensités dépendent de la direction du champ de radiofréquence.

On pose $\nu_H = \frac{\gamma}{2\pi} H_1$ et $\xi = \frac{12h}{e^2qQ}\nu_H$

La figure (7.1) montre les fréquences prévues par le calcul en fonction de ξ et de l'orientation de $\vec{H_1}$. On les désigne par $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma'$. Ces fréquences sont liées par les relations

$$\beta' - \beta = 2\nu_H \qquad \beta + \gamma' = \alpha'$$
$$\gamma + \gamma' = 2\nu_H \qquad \beta + \beta' = \alpha + \alpha'$$

c) Dans le cas où $\nu_H \ll \nu_Q$ et où $\vec{H_1}$ a une direction quelconque, $\mathcal{H}_m$ est considéré comme une perturbation par rapport à $\mathcal{H}_Q$. On appelle θ et φ les angles polaires de $\vec{H_1}$ par rapport à XYZ. On observe en général 4 raies voisines de ν_Q, symétriques 2 à 2 par rapport à ν_Q au 1e ordre près. Les variations des fréquences de ces raies en fonction des angles θ et φ sont montrées sur la figure (7.2). θ_o est l'angle défini par $tg^2\theta_o = 2$: $\theta_o = 54°7$.

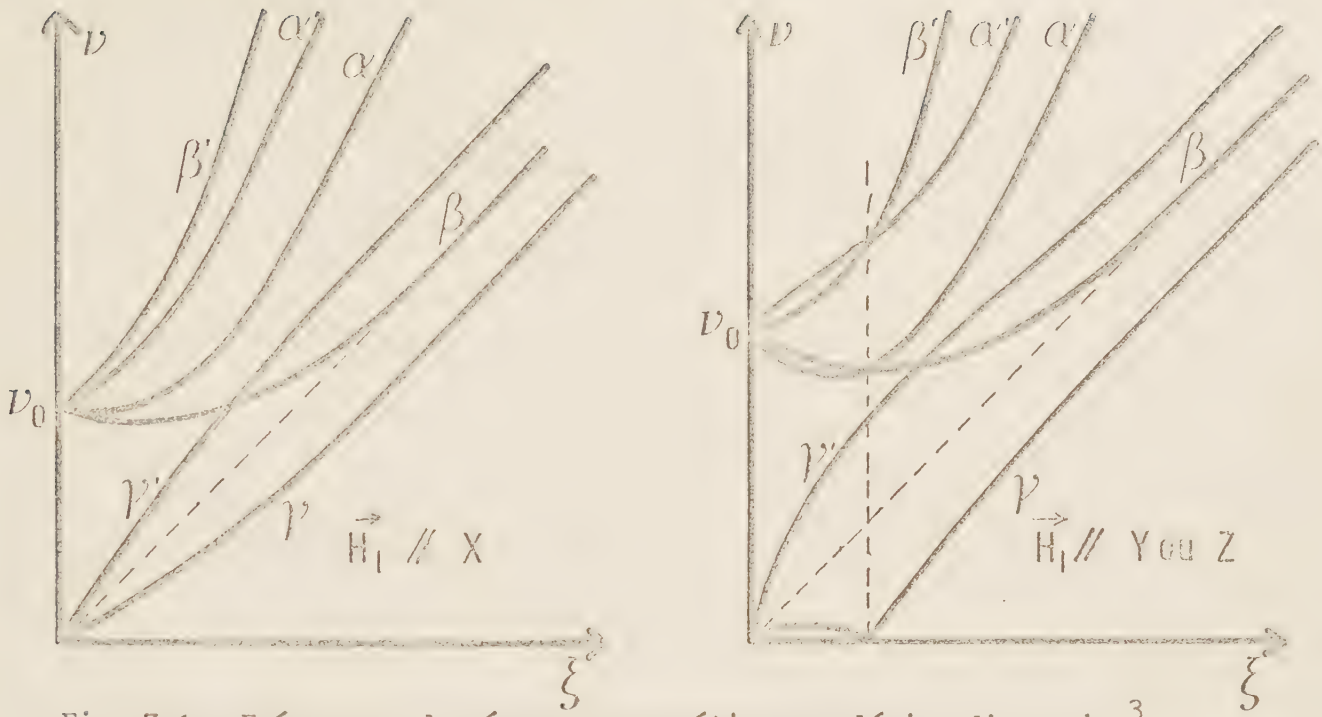


Fig. 7.1 - Fréquences de résonance magnétique nucléaire d'un spin $\frac{3}{2}$ en fonction du rapport $\xi = \frac{12\hbar}{e^2qQ} \frac{\gamma}{2\pi} H_\ell$ et suivant l'orientation de $\vec{H}_\ell$ par rapport aux axes X Y Z du GCE (appendice B).

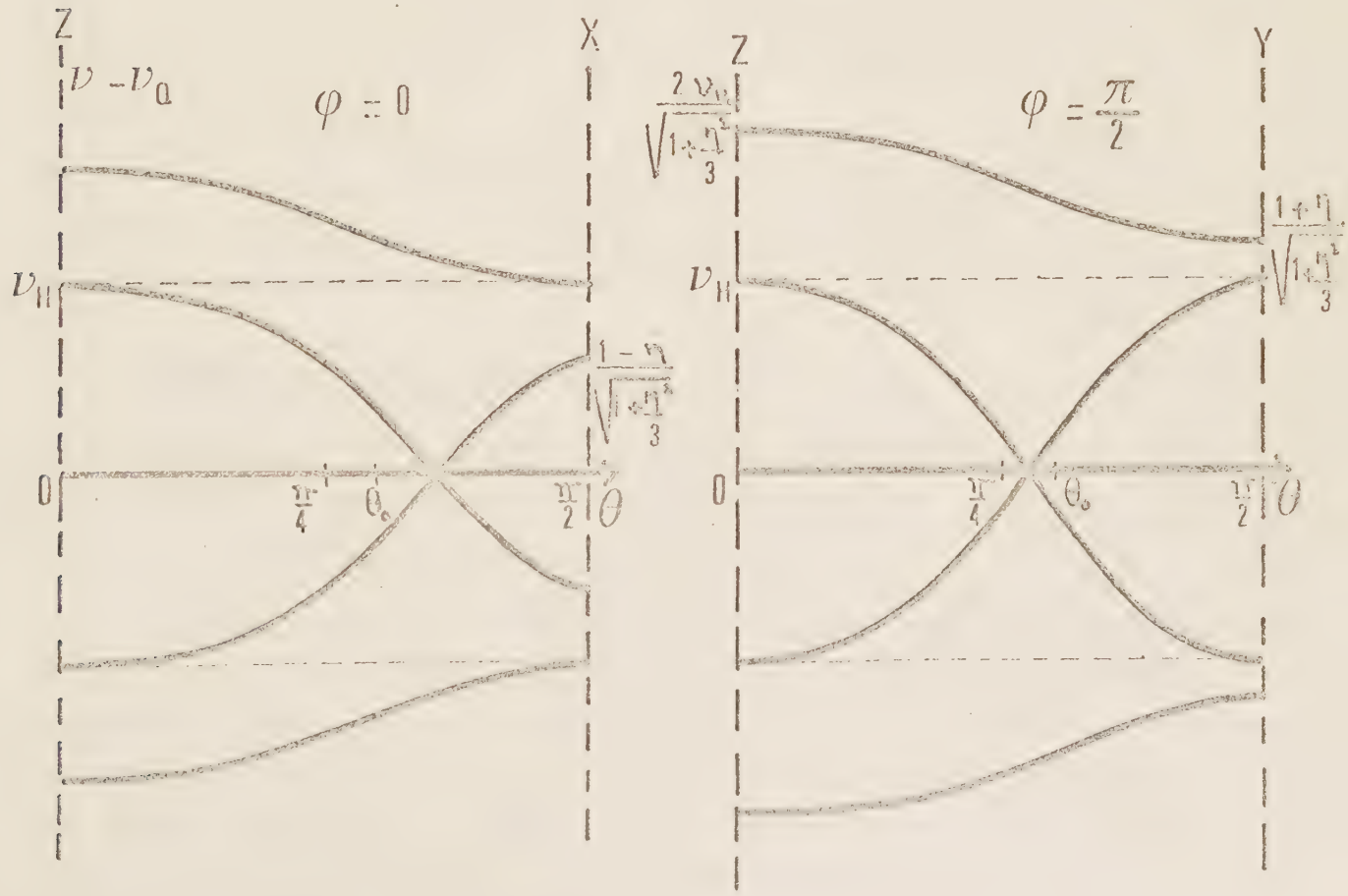


Fig. 7.2 - Fréquences de résonance magnétique nucléaire d'un spin $\frac{3}{2}$ observées en présence d'un champ $\vec{H}_\ell$ d'angles polaires θ et φ par rapport à X Y Z et tel que $\frac{\gamma}{2\pi} H_\ell \ll \nu_Q$

Les deux raies intérieures se croisent pour un angle θ_c tel que

$$tg^2\theta_c = \frac{2}{1-\eta\cos^2\varphi}$$

donc pour $\cos 2\varphi > 0$ $\qquad \theta_o < \theta_c < \frac{\pi}{2}$

et pour $\cos 2\varphi < 0$ $\qquad \frac{\pi}{4} < \theta_c < \theta_o$

L'étude des diagrammes tels que ceux montrés sur la figure (7.2) permet de déterminer les axes X,Y,Z du tenseur de GCE, ainsi que $\frac{e^2qQ}{2h}$, η et $\vec{H_1}$ en grandeur et en direction.

II. Expériences de R.M.N. dans l'état paramagnétique

Les expériences faites dans l'état paramagnétique permettent de déterminer les paramètres intervenant dans la RMN tels que $\frac{e^2qQ}{2h}$, η , $\vec{H_{hf}} + \vec{H_{dip}}$, etc... Connaissant ces paramètres, il est alors beaucoup plus facile d'identifier les raies d'un spectre pris dans l'état ferromagnétique. On peut ainsi espérer prévoir les fréquences de résonance à OK.

Choh et Stager (1971) ont fait une étude de ce genre sur $Cu\,K_2\,Cl_4,\,2H_2O$ en présence de champs forts (10 à 20 kOe) et à haute température ($4,2 < T < 295$ K). Leurs résultats ainsi que ceux de Klaassen et coll. (1972 et 1973) sont comparés aux nôtres.

1) Spectre de RMN des ions Cl(I) et Br (I)

L'halogène (I) est celui qui est le plus éloigné du cuivre. On appelle γ la direction Cu - X(I). Seuls ont été étudiés les cas de $Cu(NH_4)_2\,Br_4,\,2H_2O$ (Renard et Velu, 1970) et $Cu\,K_2\,Cl_4,\,2H_2O$.

On appelle champ interne $\vec{H_i}$ le champ $\vec{H_1} - \vec{H_o} = \vec{H_L} + \vec{H_{dem}} + \vec{H_{dip}} + \vec{H_{nf}}$ On néglige $\mathcal{H}_{nn}$ qui est très faible dans le cas des halogènes. Si le cristal est en forme d'ellipsoïde d'axes c, (110) et $(1\bar{1}0)$ et à cause de la position de l'halogène dans deux plans miroirs perpendiculaires, chacun des champs composant $\vec{H_i}$ se déduit de $\vec{M}$ par un tenseur dont les axes principaux sont c, (110), $(1\bar{1}0)$ qui sont également les axes du tenseur de GCE. Si le champ $\vec{H_o}$ est parallèle à l'un de ces axes appelé j, $\vec{M}$ et le

champ $\vec{H_1}$ le sont également. La grandeur de $\vec{H_1}$ est donnée par

$$H_1 = H_0 + H_i = H_0 + B_j M = H_0 (1 + B_j \chi_j) \qquad (7.2.1)$$

χ_j est la susceptibilité apparente dans la direction j

$$B_j = \frac{4\pi}{3} - N_j + \lambda_j + \frac{A_j}{n \chi^2 g_j \mu_B} \qquad (7.2.2)$$

λ_j est l'élément du tenseur diagonal liant $\vec{M}$ à $\vec{H_{dip}}$

n est le nombre de cuivre par unité de volume

g_j est le facteur de Landé du cuivre dans la direction j

N_j est le facteur démagnétisant ,,

A_j est l'élément du tenseur hyperfin diagonal

a) $H_0 = 0$: résonance quadrupolaire pure (RQP)

On observe 2 raies de résonance correspondant à chacun des isotopes (tableau 7.2). Le rapport de leurs intensités est bien le rapport des abondances naturelles des isotopes. Dans la suite on ne s'intéresse qu'au ^{35}Cl et au ^{81}Br.

b) $H_0 \neq 0$ mais $\nu_H \ll \nu_Q$ ($\nu_H = \frac{\gamma}{2\pi} |\vec{H_1}|$, voir I.2.c)

Nous n'exposons que le cas de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$.

$Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ se comporte exactement de la même manière.

Quand on fait tourner $\vec{H_0}$ dans le plan perpendiculaire à c, les fréquences des raies internes varient comme le montre la figure (7.3). On repère facilement les axes de symétrie (110) et $(1\bar{1}0)$ qui correspondent aux deux directions possibles de la liaison Cu-Br (I). Nous avons également tracé un diagramme où le champ tourne dans un plan perpendiculaire à (110).

L'écart $\Delta\nu$ entre les raies internes provenant d'une raie de RQP est théoriquement (voir appendice B)

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu &= 2\nu_H \quad \text{si } \vec{H_1} \text{ est } /\!/ \text{ à Y ou Z} \\ \Delta\nu &= 2\nu_H \frac{1-\eta}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}} < 2\nu_H \quad \text{si } \vec{H_1} \text{ est } /\!/ \text{ à X} \end{aligned}\right\} \qquad (7.2.3)$$

En comparant (7.2.3) et (7.2.1) on voit que $\Delta\nu$ est une fonction linéaire de la susceptibilité

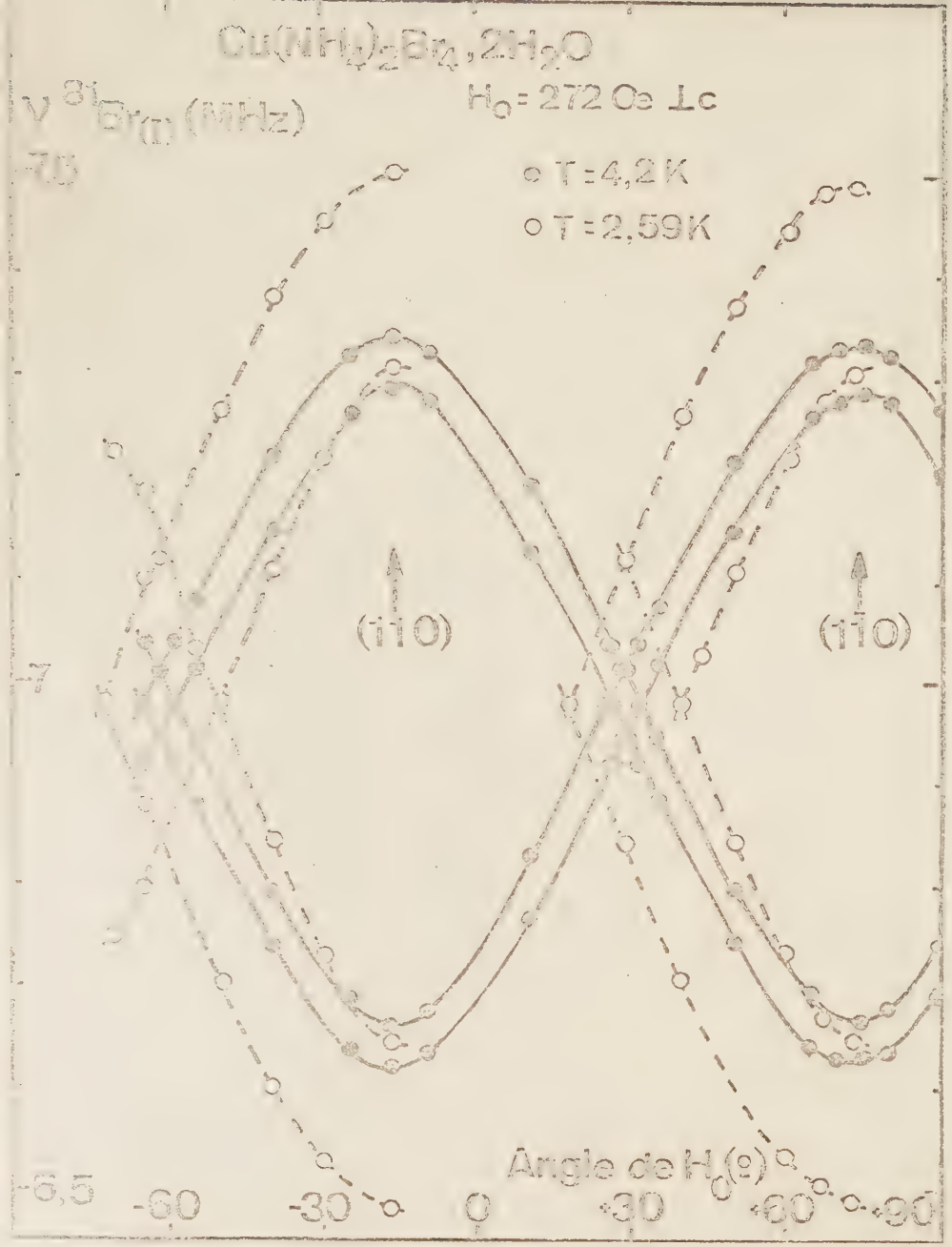


Fig. 7.3 - Fréquences de RMN du Br(I) de $Cu(NH_4)Br_4,2H_2O$ dans l'état paramagnétique, en présence d'un petit champ tournant dans le plan perpendiculaire à c.

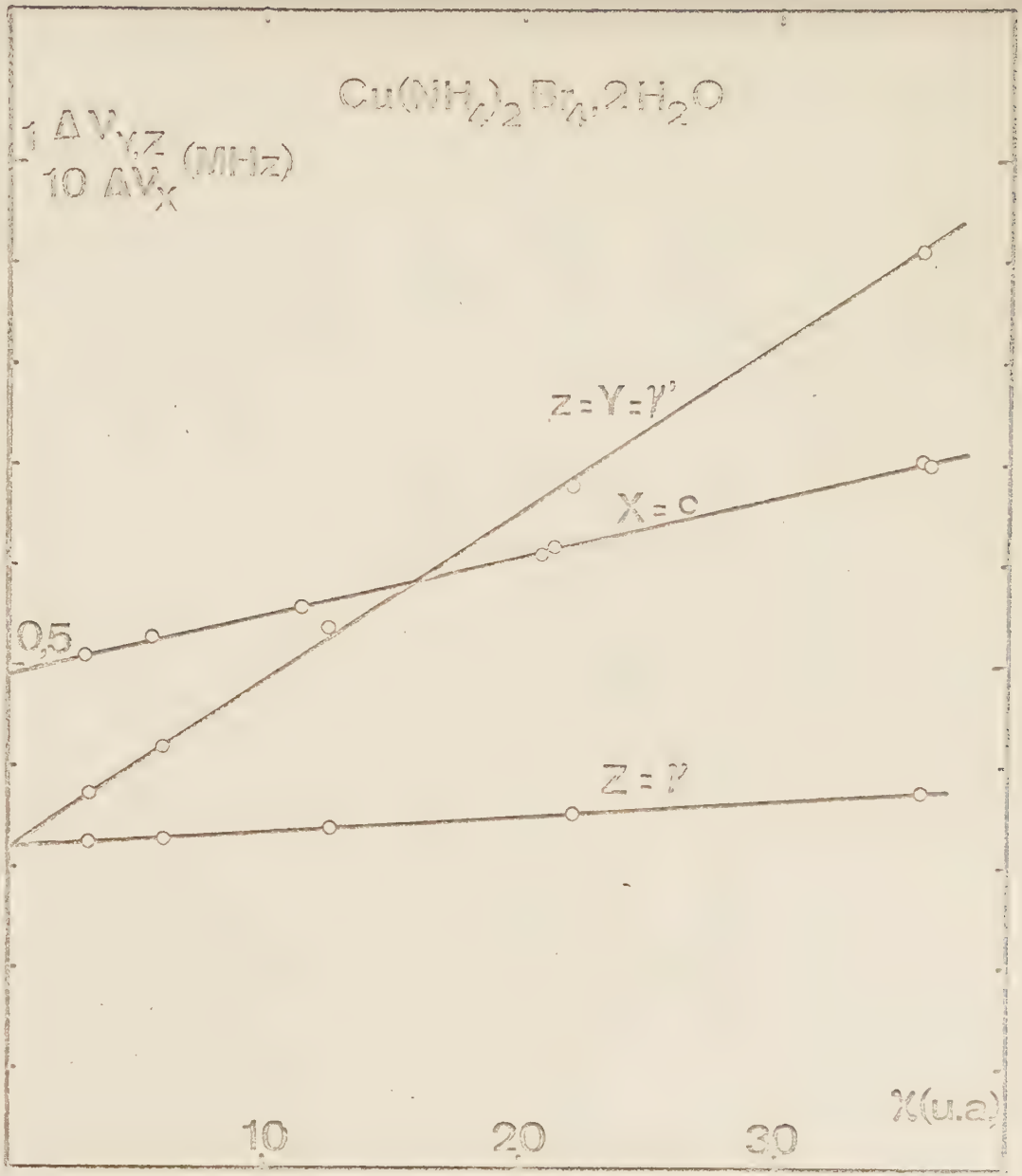


Fig. 7.4 - Variation de $\Delta\nu_j$ en fonction de χ_j

$$\begin{cases} \Delta\nu_j = \Delta\nu_j^{\circ}\,(1 + B_j \chi_j) & j = X, Y \text{ ou } Z \\ \Delta\nu_{Y,Z}^{\circ} = 2\,\frac{\gamma}{2\pi}\,.\,H_0 & \text{si } \vec{H_0} \text{ est } /\!/ \text{ à Y ou Z} \\ \Delta\nu_X^{\circ} = 2\,\frac{\gamma}{2\pi}\,H_0\,\frac{1-\eta}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}} & \text{si } \vec{H_0} \text{ est } /\!/ \text{ à X} \end{cases}$$

Pour calculer $\Delta\nu_j^{\circ}$ il faut donc connaître $\Delta\nu_j$ pour différentes valeurs de χ_j, c'est-à-dire pour différentes températures.

La figure (7.4) montre la variation $\Delta\nu_j$ en fonction χ_j. Les pentes des 3 droites permettent de calculer les coefficients B_j.

On constate que l'axe X du GCE est parallèle à l'axe c, car $\Delta\nu_c^{\circ} < \frac{2\gamma}{2\pi} H_0$. Pour les deux autres directions $\Delta\nu_j^{\circ} = \frac{2\gamma}{2\pi} H_0$ mais on ne peut pas décider si l'axe Z est parallèle à la direction γ ou à γ'. Mais il est possible en étudiant en détail la position du point de croisement dans un diagramme tel que la figure (7.3) de trouver si l'axe Z coïncide ou non avec la direction z où Δ est maximal. Connaissant les B_j et l'angle de $\vec{H_0}$ avec z par lequel $\Delta\nu = 0$, on peut calculer l'angle du champ local avec z: suivant que celui-ci est plus grand ou plus petit que 45°, on a z = Z ou z = Y. D'autre part, Choh et Stager (1971) et Klaassen (1973) donnent des arguments pour que Z soit $/\!/ \gamma$ et donc Y $/\!/ \gamma'$. Expérimentalement, l'angle du champ local avec z quand $\Delta\nu = 0$ se trouve être inférieur à $\frac{\pi}{4}$. On en conclut donc que z = Y = γ' et y = Z = γ.

Dans le tableau (7.2) sont reportés les résultats de ces expériences. Les coefficients F_j sont définis par

$$F_j = \frac{A_j S}{h} + \frac{\gamma}{2\pi} H_{j\,dip}\ (T = 0K)$$
$$= \frac{\gamma}{2\pi}\left[B_j - \left(\frac{4\pi}{3} - N_j\right)\right] n g_j \mu_B S \qquad (7.2.4)$$

Ils sont égaux à $\frac{\gamma}{2\pi}$ × champ interne à 0K en champ extérieur nul selon que les spins électroniques sont tous parallèles à X, Y ou Z.

Les coefficients F_j trouvés par les divers auteurs sont assez différents. Mais il faut remarquer qu'il est difficile de les obtenir avec une grande précision. Nos incertitudes atteignent 10 %. Les autres auteurs ne précisent pas les leurs.

TABLEAU (7.2) - Paramètres de la RMN de l'halogène (I)
dans l'état paramagnétique

	isotope	ν_Q (MHz)	η	F_X (X // c) (MHz)	F_Y (Y // γ') (MHz)	F_Z (Z // γ) (MHz)	référence
$Cu(NH_4)_2\ Br_4, 2H_2O$	^{81}Br	6,973	0,92	1,02	5,00	0,52	ce travail
			0,92	0,84	3,55	0,29	Klaassen (1972)
	^{79}Br	8,345	-	-	-	-	
$Cu\ Rb_2\ Br_4, 2H_2O$	^{81}Br	11,970					
$Cu\ K_2\ Cl_4, 2H_2O$	^{37}Cl	1,520	-	-	-	-	
	^{35}Cl	1,9515	0,896 ± 0,005	0,04 ± 0,04	0,71	-0,15	ce travail
				- 0,04	0,55	- 0,13	Klaassen (1973)
				- 0,06	0,69	- 0,10	Choh et Stager (1971)

2) Spectre de Cl (II et Br (II)

La fréquence de RQP du Br (II) est de l'ordre de 80 MHz (Klaassen) et trop élevée pour notre appareillage. Pour Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$, Choh et Stager (1971) prévoient la raie de RQP du Cl (II) à 9,55 MHz avec $\eta = 0{,}188$, mais il nous a été impossible de la voir, probablement à cause de sa grande largeur.

3) Spectre des protons de la molécule d'eau

Les spectres de RMN des protons de la molécule d'eau de Cu $(NH_4)_2$ Br_4, $2H_2O$ et Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ sont qualitativement identiques. Nous exposons en détail le cas de Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$.

Sur la figure (7.5) est montré le diagramme des fréquences observées à 4,2 K quand un champ extérieur de 1650 Oe tourne dans un plan perpendiculaire à (110). Dans cette configuration, il y a 2 sites de molécules d'eau non équivalents.

- La molécule d'eau orientée de telle sorte que la direction proton-proton (γ') est perpendiculaire au plan de H_0 produit 2 raies d'écart à peu près constant $\simeq$ (47 $\pm$ 7) kH_z.

- L'autre molécule d'eau dont la direction proton-proton est dans le plan de rotation de H_0 produit en général 4 raies qui se réduisent à 2 quand H_0 est parallèle à γ' ou à c.

La direction c est celle où les 2 molécules d'eau deviennent équivalentes. Quand le champ $\vec{H_0}$ est parallèle à (110) il est parallèle à γ' pour l'une des molécules d'eau et parallèle à γ pour l'autre.

* $H_0 \parallel \gamma$: La symétrie du cristal impose que le champ interne sur H soit parallèle à $\vec{H_0}$. On est dans le cas I du tableau (7.1) avec $\theta = \frac{\pi}{2}$. L'écart du doublet (41 $\pm$ 2)kH_z est bien l'écart théorique pour une distance H - H = 1,8 Å. La fréquence centrale est inférieure à $\frac{\gamma}{2\pi} H_0$ donc le champ interne est opposé au champ $\vec{H_0}$.

* $H_0 \parallel \gamma'$: On est dans le cas II du tableau (7.1) avec un champ de radiofréquence // x ou y : l'écart du doublet est de (86 $\pm$ 2)kH_z correspondant à un angle θ nul aux incertitudes près.

* $H_o \parallel c$: On est dans le cas III du tableau (7.1) avec un champ de radiofréquence // y ou z. L'écart du doublet est de 54 kH_z.

Le diagramme permet de calculer le champ interne H_i. Celui-ci se déduit de $\vec{M}$ par un tenseur $\|T\|$ n'ayant que 4 coefficients différents à cause de la symétrie cristalline. Dans les axes de coordonnées γ, γ', c $\|T\|$ s'écrit

$$\|T\| = \begin{Vmatrix} T_{\gamma\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & T_{\gamma\gamma'} & T_{\gamma c} \\ 0 & T_{\gamma c} & T_{cc} \end{Vmatrix}$$

$$\vec{H_i} = \|T\| \cdot \vec{M}$$

- Le cas où $\vec{H_o}$ est // γ permet de calculer immédiatement $T_{\gamma\gamma}$. Le champ local est

$$H_1 = H_o + T_{\gamma\gamma} \cdot M = H_o (1 + T_{\gamma\gamma} \chi_\gamma)$$

La fréquence centrale ν_γ du doublet est égale à $\frac{\gamma}{2\pi} H_1$ soit

$$T_{\gamma\gamma} = \left(\frac{\nu_\gamma}{\frac{\gamma}{2\pi} H_o} - 1 \right) \frac{1}{\chi_\gamma}$$

- Le cas où $\vec{H_o}$ est $\perp \gamma$ est plus complexe. On appelle φ l'angle de $\vec{H_o}$ avec l'axe c. Le champ local est tel que :

$$H_1^2 = H_o^2 (a \cos^2\varphi + b \sin^2\varphi + c \sin\varphi \cdot \cos\varphi) \text{ où}$$

$$\left.\begin{aligned} a &= (1 + T_{cc}\chi_c)^2 + T_{\gamma c}^2 \chi_c^2 \\ b &= (1 + T_{\gamma'\gamma'}\chi_{\gamma'})^2 + T_{\gamma c}^2 \chi_{\gamma'}^2 \\ c &= 2 T_{\gamma c} \left[\chi_{\gamma'}(1 + T_{\gamma\gamma'}\chi_{\gamma'}) + \chi_c (1 + T_{cc}\chi_c)\right] \end{aligned}\right\} \quad (7.2.5)$$

Les coefficients a, b et c sont facilement calculés à partir des fréquences centrales du doublet pour $\varphi = 0$, $\varphi = \frac{}{2}$ et pour un troisième angle quelconque. L'ordre de grandeur de $T_{ij}\chi_i$ est de 10^{-2} : on se limite donc au premier ordre dans les expressions (7.2.5) et le calcul de $T_{\gamma\gamma'}$, $T_{\gamma c}$ et T_{cc} est alors immédiat.

Le tableau (7.3) montre les coefficients de $\|T\|$ ainsi que la grandeur prévue du champ interne à OK selon la direction de l'aimantation spontanée $\vec{M_s}$.

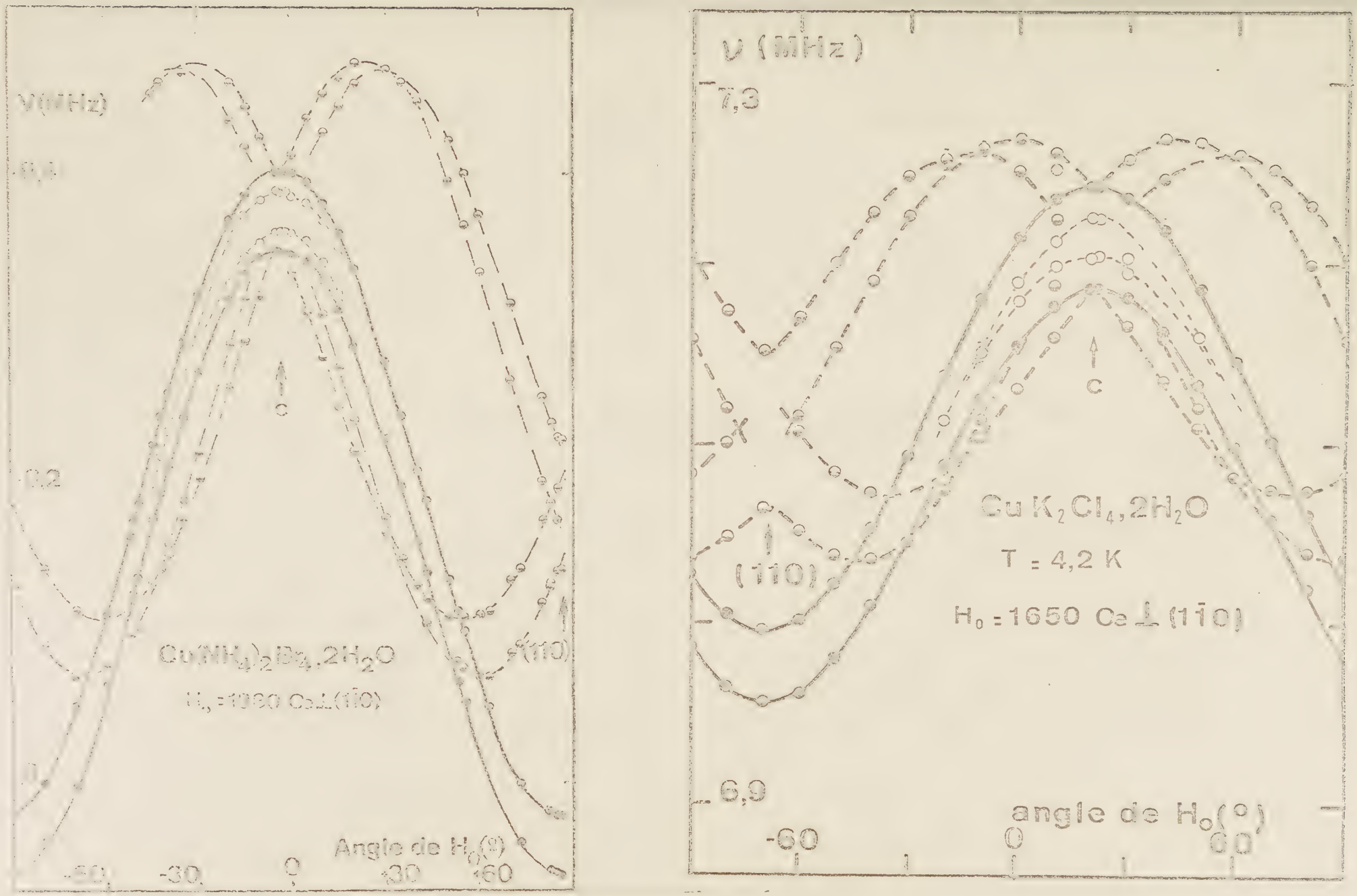


Fig. 7.5 - Diagramme de RMN des protons de l'eau en fonction de l'angle du champ tournant dans un plan perpendiculaire à (1$\bar{1}$0).

TABLEAU (7.3) - Eléments de $\| T \|$ et champ interne sur les protons à T = OK

	$T_{\gamma\gamma}$	$T_{\gamma\gamma'}$	T_{cc}	$T_{\gamma c}$	H_i (OK) (MHz)
Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$	$-6,0 \pm 0,9$	$10,1 \pm 1$	$26,8 \pm 1,5$	$11,8 \pm 1$	$\vec{M}_s \parallel \gamma$ $1,03 \pm 0,18$ $M_s \parallel \gamma'$ $3,19 \pm 0,30$
$Cu(NH_4)_2$ Br_4, $2H_2O$	$- 4,2 \pm 0,8$	$15,1 \pm 1,1$	$36,9 \pm 2$	$15,5 \pm 1,2$	$\vec{M}_s \parallel c$ $6,14 \pm 0,35$

TABLEAU (7.4) - Température de Curie et paramètre de la RMN de l'halogène I dans l'état ferromagnétique

	ν_Q(MHz)	η	F_X (MHz)	F_Z (MHz)	T_c (K)
$Cu(NH_4)_2$ Br_4, $2H_2O$	6,975	$0,892 \pm 0,005$	$1,045 \pm 0,005$	-	$1,8307 \pm 3.10^{-4}$
Cu Rb_2 Br_4, $2H_2O$	11,986	$0,646 \pm 0,005$	$1,695 \pm 0,005$	-	$1,8763 \pm 2.10^{-4}$
Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$	1,953	-	-	$0,0701 \pm 0,0003$	$0,892 \pm 5.10^{-4}$

III. Expériences dans l'état ferromagnétique

Dans l'état ferromagnétique la valeur moyenne du moment magnétique du cuivre n'est pas nulle. En champ extérieur nul, le cristal s'organise en domaines dans chacun desquels les moments magnétiques sont pointés dans la même direction : il existe alors une aimantation locale ou aimantation spontanée $\vec{M}_s$ variant avec la température. A T = OK les moments magnétiques sont immobiles et l'aimantation spontanée est maximale égale à $M_o = n\, g_i \mu_B S$. g_i est le facteur de Landé du spin S dans la direction i de l'aimantation $\vec{M}_s$. Il existe autant de domaines dont l'aimantation spontanée est pointée dans une direction que de domaines où elle est pointée dans la direction opposée de sorte que l'aimantation globale est nulle. Le champ local $\vec{H}_l$ au site d'un noyau situé à l'intérieur d'un domaine est toujours de la forme générale (7.1.4).

Rappelons que $\mathcal{H}_{nn}$ est petit devant $\mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_m$ et qu'il n'a un effet sensible que sur les protons de la molécule d'eau.

Dans le cas où $\vec{H}_o = 0$, $\vec{H}_L$ et $\vec{H}_{dem}$ qui sont proportionnels à l'aimantation globale sont nuls. $\vec{H}_{hf}$ et $\vec{H}_{dip}$ sont, eux, proportionnels à l'aimantation spontanée.

$$\vec{H}_l = \vec{H}_{hf} + \vec{H}_{dip} \qquad (7.3.1)$$

On voit que $\vec{H}_l$ est proportionnel à $\vec{M}_s$ si toutefois le tenseur hyperfin et le tenseur dipolaire au site du noyau ne varient pas avec la température.

On sait déjà d'après les mesures de susceptibilité que l'aimantation spontanée est parallèle à c pour les 2 bromures et qu'elle est dans le plan aa pour $K_2\, Cu\, Cl_4,\, 2H_2O$. Il faut donc s'attendre dans l'état ferromagnétique à un comportement du chlorure assez différent de celui des bromures. Comme l'a montré Klaassen (1973), et comme nous l'avons vu nous-mêmes, les spectres de RMN des protons et du chlore de $Cu\, K_2\, Cl_4,\, 2H_2O$ s'expliquent correctement en supposant 2 directions d'aimantation spontanée (110) et $(1\ \bar{1}\ 0)$. Nous distinguerons donc toujours le cas des bromures et celui du chlorure.

1) Spectres de ^{81}Br (I) et ^{35}Cl (I)

a) Bromures

Si on abaisse la température à partir de 4,2 K, on constate que la raie quadrupolaire pure ν_Q du ^{81}Br (I) garde la même fréquence jusqu'à T_c mais qu'elle s'élargit. Toutefois elle reste toujours bien visible. Au-dessous de T_c elle se sépare en 4 raies de fréquences voisines de ν_Q dont l'écart augmente quand la température décroit (voir fig. 7.6). L'aimantation spontanée est parallèle à c, il en est de même du champ local au site du Brome. On est alors dans le cas où le champ local est parallèle à la direction X du GCE et ou $\frac{\gamma}{2\pi} H_1 = \nu_H \ll \nu_Q$ (voir appendice B). Les deux raies centrales sont celles appelées α dans l'appendice, les 2 raies extrêmes β . L'écart de fréquence entre les raies β, $\Delta\nu_\beta$ est rigoureusement égal à $2\nu_H$ proportionnel à H_1 et donc proportionnel à M_s. Le rapport $\frac{\Delta\nu_\alpha}{\Delta\nu_\beta}$ est égal à $\frac{1-\eta}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}}$ au second ordre près en $\frac{\nu_H}{\nu_Q}$

La fréquence moyenne du spectre $\nu_m = \frac{\alpha+\alpha'}{2} = \frac{\beta+\beta'}{2} = \nu_Q\left(1+\frac{3+\eta^2}{3-\eta^2}\left(\frac{\nu_H}{\nu_Q}\right)^2\right)$ au 3e ordre près. $\frac{\Delta\nu_\alpha}{\Delta\nu_\beta}$ et ν_m permettent de calculer ν_Q et η dans l'état ferromagnétique. Le coefficient F_x analogue de celui défini par l'état paramagnétique (7.2.4) est donné par

$$F_x = \nu_H\,(T = 0K) = \frac{\Delta\nu_\beta(0K)}{2}$$

On constate en comparant le tableau (7.4) au tableau (7.2) que les paramètres du Br (I) dans l'état ferromagnétique sont très voisins de ceux de l'état paramagnétique, ce qui nous laisse espérer que le rapport entre champ interne et aimantation spontanée ne dépend pas de la température.

La température de Curie est théoriquement la température où apparaissent les raies β. En réalité, on remarque sur un intervalle de l'ordre du mK une coexistence des raies β de l'état ferromagnétique et de la raie quadrupolaire pure de l'état paramagnétique. De plus, les raies β sont nettement dissymétriques quand T est voisin de T_c. On peut en conclure que la température critique n'est pas très homogène dans l'échantillon.

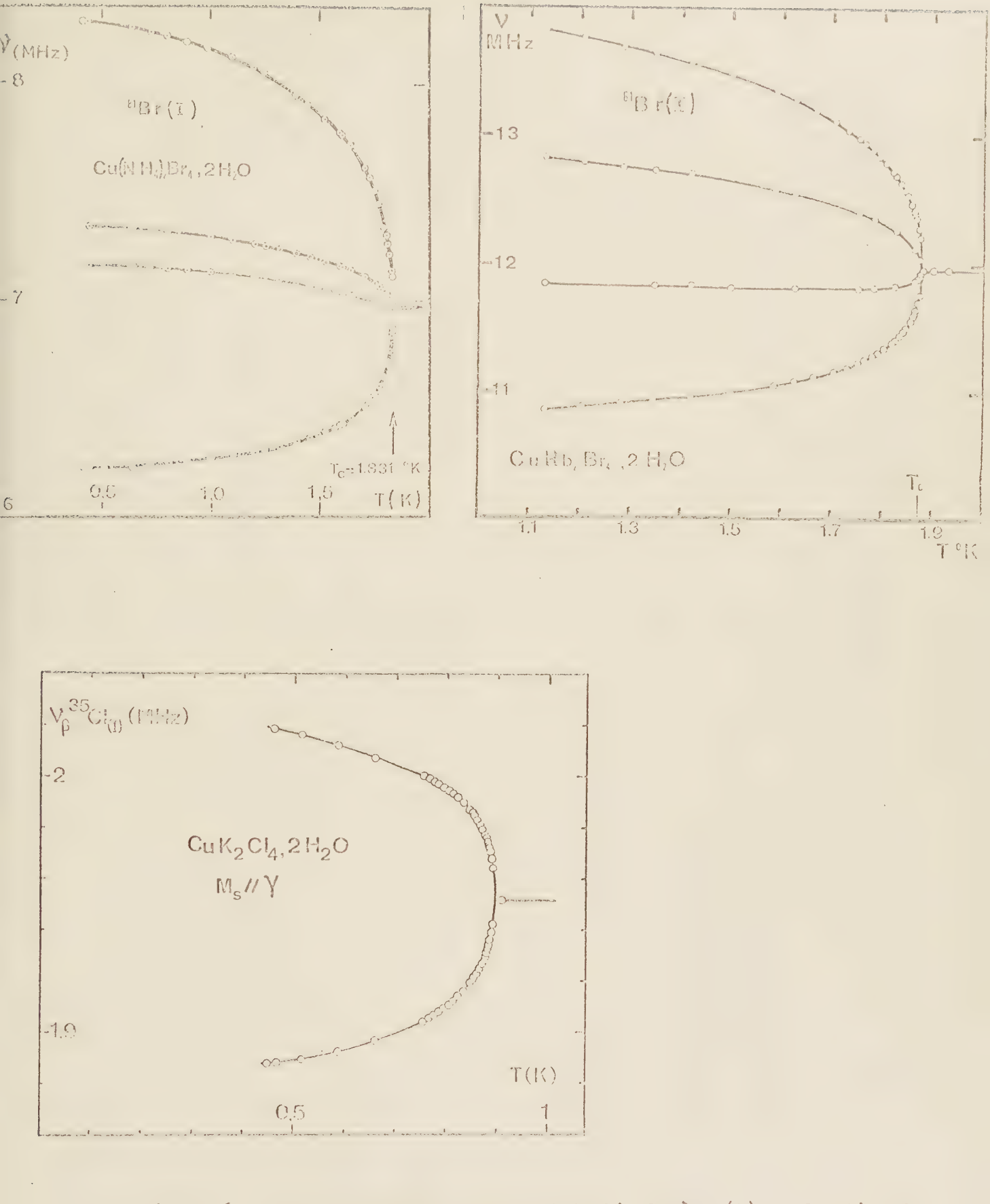


Fig. 7.6 - Spectre de RMN en champ nul de l'halogène (I) en fonction de la température dans l'état ferromagnétique.

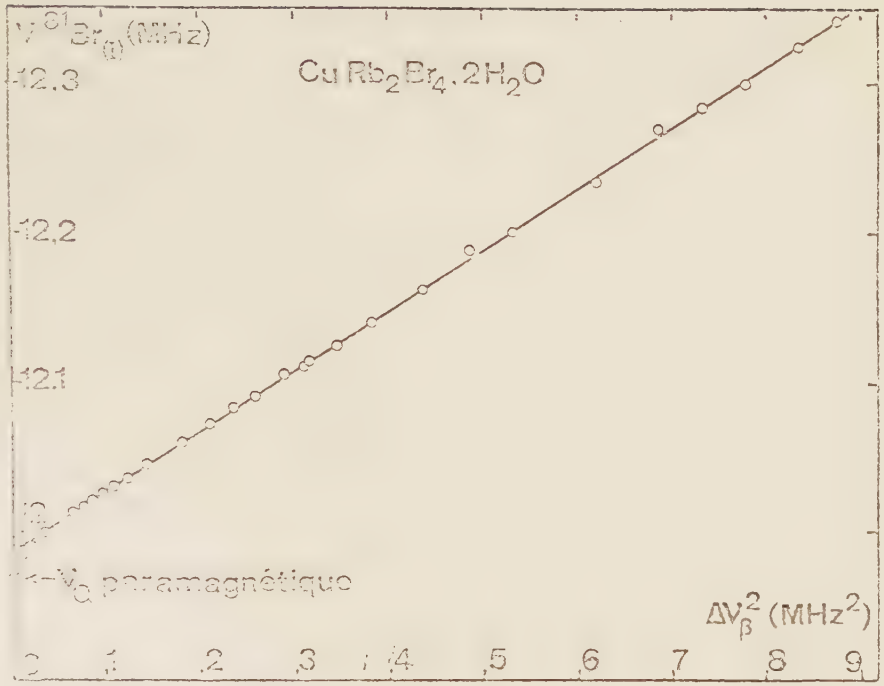


Fig. 7.7 - Fréquence moyenne du spectre du Br (I) de $Cu\,Rb_2Br_4, 2H_2O$ en fonction du carré de l'écart des deux raies extrêmes (β et β'). La fréquence ν_Q de l'état ferromagnétique est l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

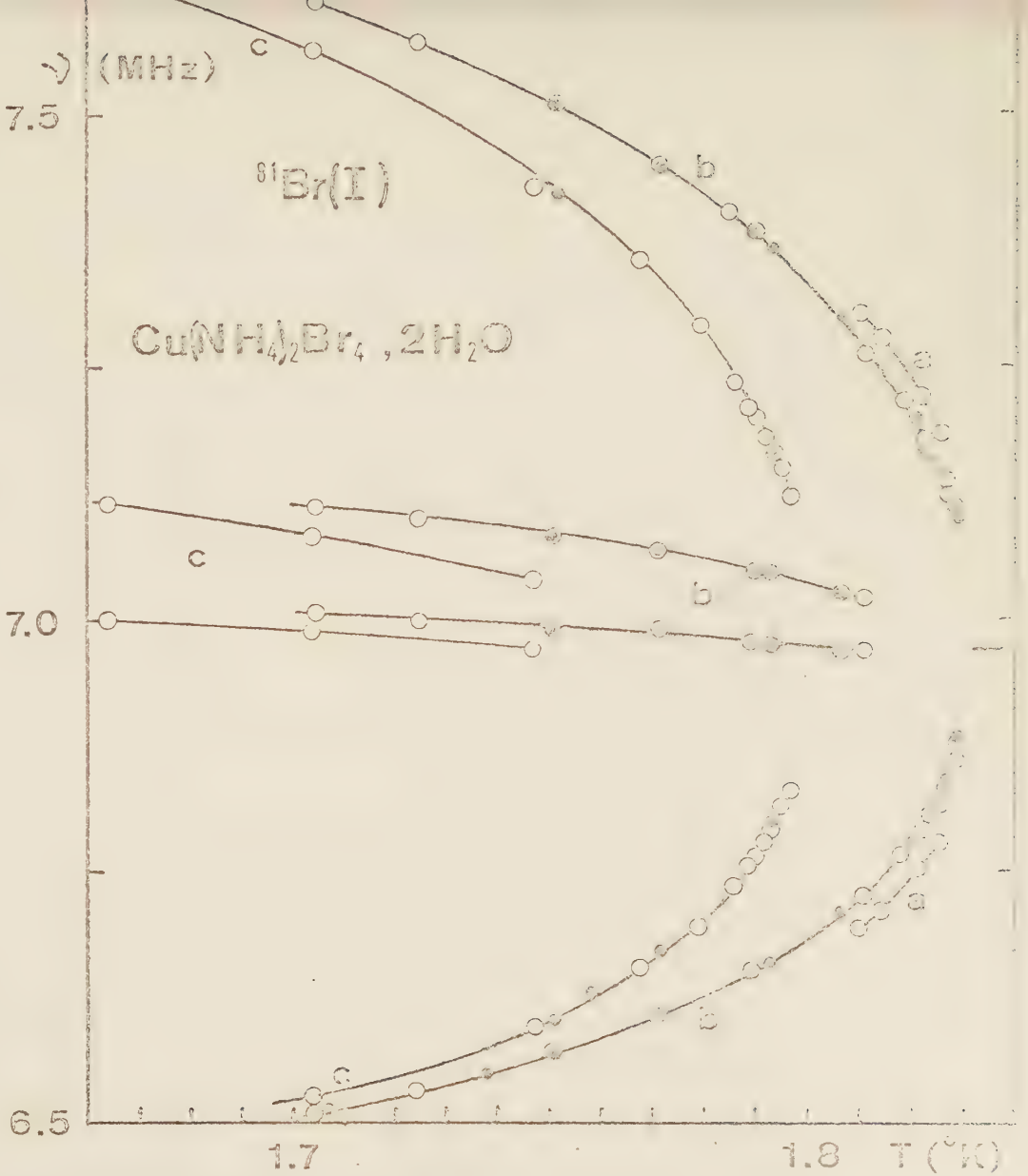


Fig. 7.8 - Mise en évidence de l'abaissement de T_c causé par les impuretés de Cl dans $Cu(NH_4)\,2Br_4, 2H_2O$. Les cristaux a, b, c sont de pureté décroissante.

Ceci est sans doute dû à la présence d'impuretés de chlore (Renard et Velu, 1971). Nous avons en effet constaté que des cristaux de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ formés à partir de solutions contenant des impuretés de chlore ont une température de Curie nettement inférieure à celle d'un cristal plus pur (fig. 7.8) : $\Delta T_c \simeq -14$mK pour 1 % de chlore. La température de Curie choisie est la température minimale où la raie quadrupolaire pure est seule visible. Pour un cristal donné, cette température est repérée avec beaucoup de précision (voir tableau 7.4). Elle peut varier légèrement d'un cristal à l'autre, soit à cause des impuretés, soit à cause d'erreur systématique dans la mesure de température ($\pm$ 1 mK).

b) $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

Suivant les domaines, l'aimantation spontanée est parallèle à γ ou γ'.

$\ast\ M_s \parallel \gamma$: γ est l'axe Z du GCE du Cl (I). Le champ interne est tel que $\nu_H = \frac{\gamma}{2\pi} H_1 \ll \nu_Q$ et on observe un spectre semblable à celui du Br (I) des bromures à cette différence près que les raies β sont les raies intérieures. Les raies α de très faible intensité ne sont pas visibles. Le champ interne F_Z est deux fois plus faible que le champ prévu à partir des expériences dans l'état paramagnétique. (Fig. 7.6)

$\ast\ M_s \parallel \gamma'$: γ' est l'axe Y du GCE. D'après le tableau (7.2) on est dans le cas où ν_H n'est pas petit devant ν_Q. Les raies sont trop faibles pour être détectées.

2) Spectres de ^{81}Br (II) et ^{35}Cl (II)

a) Bromures

Une seule raie de ^{81}Br (II) a pu être observée. Sa fréquence à T = 0K est de 26,9 MHz pour $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et de 22,7 MHz pour $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$. Elle tend vers 0 quand T tend vers T_c. Cette seule raie ne permet pas de calculer H_1 ni η. Les données de Klaassen (1972) permettent de l'identifier comme étant la raie γ' dans le cas où H_1 est // Y et où $\nu_H \ll \nu_Q$.

Il existe également une raie de fréquence voisine de 7 MHz qu'on ne peut attribuer à aucun des noyaux normalement présents dans ces sels. Il s'agit sans aucun doute de la raie homologue de la raie γ' du ^{81}Br (II) relative aux impuretés de chlore. Elle est accompagnée d'une raie 3 fois plus faible, le rapport de leurs fréquences est voisin du rapport $\frac{\gamma(^{35}Cl)}{\gamma(^{37}Cl)}$ ce qui permet de les identifier comme une raie de ^{35}Cl et son homologue du ^{37}Cl.

b) Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$

On observe deux spectres différents du ^{35}Cl (II) suivant que l'aimantation spontanée est parallèle à γ ou γ'.

$* \vec{M_s} // \gamma'$: le champ interne est parallèle à l'axe Z du GCE et, d'autre part, il est tel que $\nu_H \gg \nu_Q$. Dans ce cas on observe un triplet composé desraies β γ et γ' de l'appendice. Les fréquences à 0,5 K sont de 15,45 - 24,85 et 34,30 MHz. L'écart entre ces raies est constant dans l'intervalle de température étudié et égal à $\frac{\nu_Q}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}}$ = 9,45 MHz.

TABLEAU (7.5) - Paramètres de la RMN du ^{35}Cl (II) de Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$ dans l'état ferromagnétique

direction de $\vec{M_s}$	$\frac{\nu_Q}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}}$ (MHz)	η	ν_Q (MHz)	F_z (MHz)	F_x (MHz)
$// \gamma' // Z$	9,45	-	-	27,8	-
$// \gamma // X$	5,99	0,54	6,27	-	4,68

$\vec{M_s} // \gamma$: le champ interne est parallèle à l'axe X de GCE mais ν_H est du même ordre que ν_Q. On observe les raies γ, γ', β et α qui permettent de calculer η, ν_Q et ν_H. On constate que η et ν_Q sont très différents de leur valeur dans l'état paramagnétique et qu'ils varient nettement avec la température alors que ν_H reste sensiblement proportionnel à M_s. Choh et Stager (1971) et Klaassen (1973) attribuent ce phénomène à une légère distorsion du losange des chlores, variable avec la température. (Fig. 7.9).

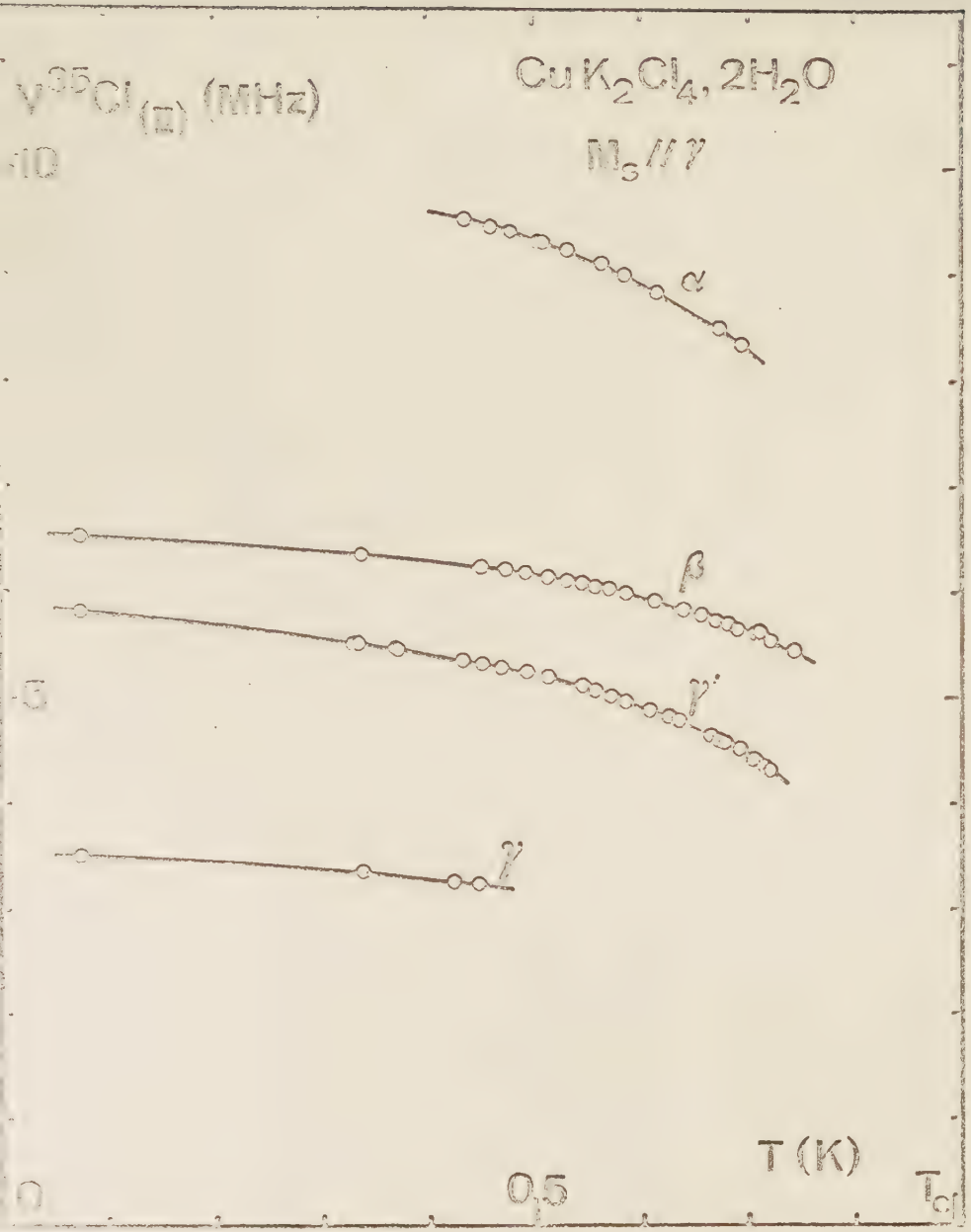


Fig. 7.9 - Spectre de RMN en champ nul du Cl (II) de CuK_2Cl_4, $2H_2O$ dans le cas où M_s est parallèle à la direction Cu-Cl (II).

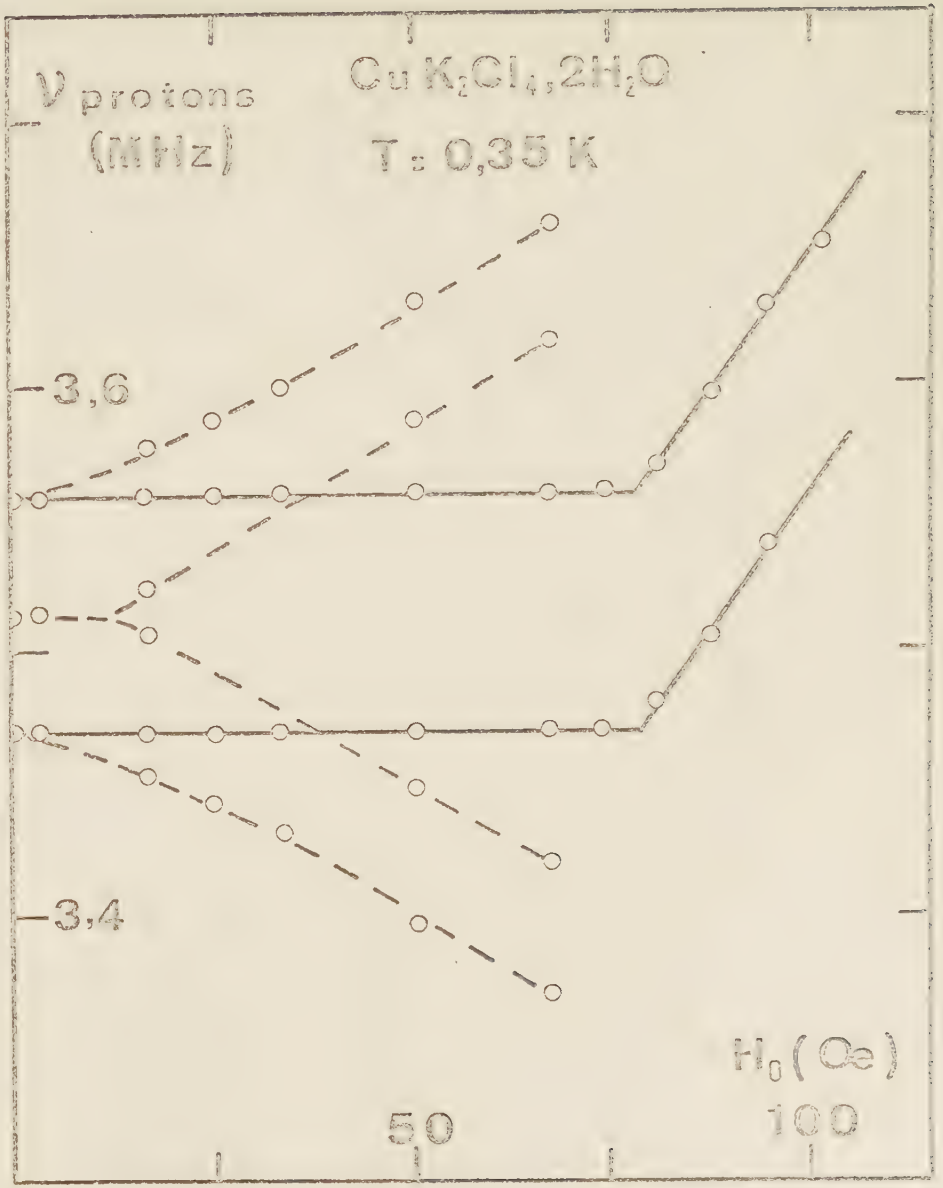


Fig. 7.10 - Modification du spectre des protons de CuK_2Cl_4, $2H_2O$ à 0,35 K quand on applique au cristal un champ parallèle à la direction (110).

3) Spectre des protons de la molécule d'eau

Le spectre en champ nul des protons de la molécule d'eau est constitué d'un groupe de 4 à 6 raies, symétriques par rapport à sa fréquence moyenne, dont l'étalement ne varie pas avec la température. Au cause de la symétrie des cristaux et des directions possibles de l'aimantation spontanée, la disposition des champs internes est forcément l'une de celles montrées dans le tableau (7.1), et on ne devrait voir que 2 raies espacées de $\sim$ 50 ou 90 kHz. Les spectres observés sont beaucoup plus complexes.

a) Bromures : la fréquence moyenne du spectre est de l'ordre de 6,4 MHz à T = OK pour les 2 bromures. $\vec{M_s}$ étant // c on est dans le cas III du tableau (7.1) et l'écart maximal théorique du doublet est de 60 kHz. Or, on observe 4 raies dans $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et 6 raies dans $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et l'écart des deux extrêmes est de 70 kHz.

b) Chlorure : la fréquence moyenne du spectre est de 3,7 MHz à T = OK. Si on compare au tableau (7.3), on voit qu'il s'agit de la molécule d'eau dont la direction H - H (γ') est parallèle à $\vec{M_s}$ (cas II du tableau 7.1). Le spectre observé se compose de 4 raies dont les plus extrêmes sont écartées de 96 kHz et les plus internes d'environ 10 kHz. L'écart est supérieur à l'écart théorique (90 kHz) du cas II du tableau (7.1).

Il a été impossible de voir le spectre correspondant à l'autre molécule d'eau dont la direction H - H est perpendiculaire à M_s.

La complexité de ces spectres ainsi que leur étalement trop important peut s'expliquer si on fait intervenir l'interaction dipolaire non seulement entre les 2 protons de la même molécule d'eau, mais encore celle avec la molécule d'eau la plus voisine qui n'est qu'à 2,88 Å dans $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$, et celle avec les halogènes liés à l'eau par la liaison hydrogène.

H.....Cl = 2,2 Å dans $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

H.....Br = 1,7 Å dans $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$

L'ordre de grandeur de ces interactions convient parfaitement pour expliquer les spectres observés.

En présence d'un petit champ extérieur // (110), le spectre des protons de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ permet de mettre en évidence l'existence des deux directions d'aimantation spontanée (fig.7.10). On remarque un doublet central dont la fréquence moyenne est indépendante du champ jusqu'à ce que celui-ci atteigne le champ démagnétisant maximum. La fréquence centrale croît alors proportionnellement au champ H_o : $\frac{d\nu}{dH_o} = \frac{\gamma}{2\pi}$. Il s'agit des molécules d'eau appartenant aux domaines tels que $\vec{M}_s // \vec{H}_o$. Tant que $H_o < NM_s$ les domaines aimantés dans le sens contraire de $\vec{H}_o$ disparaissent au profit de ceux qui sont aimantés dans le sens du champ. Celui-ci ne pénètre pas dans ces domaines et le champ local reste le même. Quand H_o est $> NM_s$ le champ extérieur s'ajoute au champ interne et la fréquence croît.

Il existe deux autres doublets dont la fréquence centrale varie avec le champ appliqué. Leur intensité diminue au fur et à mesure que H_o croit et ils disparaissent quand H_o approche du champ démagnétisant. Il s'agit de l'eau appartenant aux domaines aimantés perpendiculairement à $\vec{H}_o$. Celui-ci chasse ces domaines tout en faisant tourner légèrement l'aimantation. Le champ interne n'est plus le même sur les 2 protons d'une même molécule d'eau et on observe 2 doublets. Ces domaines disparaissent complètement quand $H_o = NM_s$.

4) Courbe d'aimantation spontanée (Fig. 7.11)

Les fréquences de RMN des protons et des halogènes (I) fournissent une mesure très précise de la courbe d'aimantation spontanée des sels étudiés. D'après (7.3.1) la fréquence centrale du spectre des protons est égale à

$$\nu(H) = \frac{\gamma(H)}{2\pi} \cdot \left| \vec{H}_{dip} + \vec{H}_{hf} \right| = \frac{\gamma(H)}{2\pi} \cdot H_1(H)$$

$\vec{H}_1(H)$ est lié à $\vec{M}_s$ par un tenseur qui ne dépend pas de la température si les positions relatives des atomes ne varient pas.

D'autre part, la différence des fréquences des raies β de l'halogène (I) est proportionnelle au champ local sur cet halogène.

$$\Delta\nu_\beta = 2\,\frac{\gamma(X)}{2\pi}\,H_1(X)$$

Fig. 7.11 - Courbe d'aimantation spontanée des deux bromures.

$\vec{H_1}(X)$ est lié à $\vec{M_s}$ par un tenseur différent de celui relatif au proton. Si ces 2 tenseurs sont indépendants de la température, on doit avoir quelque soit T :

$$\frac{\nu(H)}{\Delta\nu_\beta} = \text{cte} \qquad (7.3.2)$$

Si cette condition est remplie, $\nu(H)$ et $\Delta\nu_\beta$ sont proportionnels à M_s. Elle a été testée pour les 3 sels. Elle est réalisée à 1 % près pour les bromures et 1,5 % pour le chlorure, ce petit écart étant explicable par les incertitudes sur la température au voisinage de T_c.

a) Région basses températures (Fig. 7.12)

A basse température, il est plus précis de tracer la courbe d'aimantation à partir de la fréquence de RMN des protons qu'à partir des raies de l'halogène (I). L'aimantation spontanée réduite $m_s(T) = \frac{M_s(T)}{M_0}$ est égale à :

$$m_s(T) = \frac{\nu(T)}{\nu(0)}$$

La fréquence à OK a été extrapolée à partir des points à très basse température (jusqu'à 40 mK) obtenus par M. P. Beauvillain et Mme C. Dupas dans un appareil à désaimantation adiabatique.

TABLEAU (7.5) - Fréquence de RMN des protons à OK et champ d'anisotropie

	$Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$	$Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$	$Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$
$\nu(OK)_{(MHz)}$	$6,450 \pm 0,005$	$6,473 \pm 0,001$	$3,664 \pm 0,002$
H_A (Oe)	245 ± 25	250 ± 25	-

Pour les 3 sels on constate que la courbe expérimentale d'aimantation spontanée est située au-dessus de la courbe théorique d'un modèle d'Heisenberg sans anisotropie avec interaction entre seconds voisins.

* bromures : les 2 bromures ont exactement la même courbe $m_s = f(T/T_c)$. Le courbe expérimentale coïncide très bien avec la courbe théorique calculée pour une anisotropie $H_A/T_c = 135$ Oe/K dans l'intervalle $0 < T < 0,5T_c$

(paragraphe 4.II .1). Mais les courbes théoriques relatives à des anisotropies différentes de 10 % sont très peu différentes l'une de l'autre à basse température. L'estimation de H_A/T_c ne peut être précise qu'à 10 % près. Les valeurs de H_A ainsi calculées (tableau 7.5) sont compatibles avec celles trouvées à partir des susceptibilités (tableau 6.4)

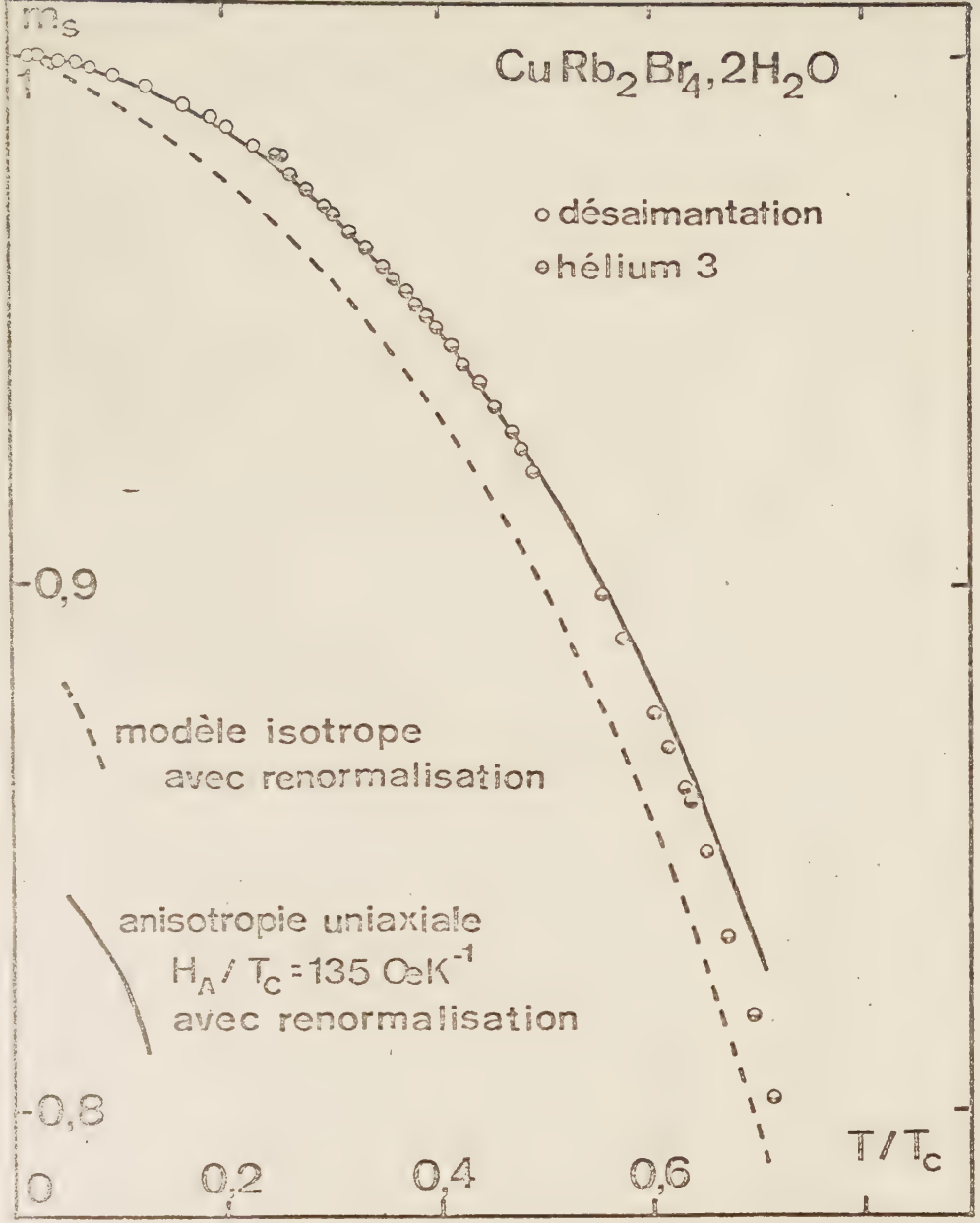
*chlorure : les points obtenus dans l'appareil à désaimantation adiabatique sont moins précis à cause de la difficulté de thermométrie en-dessous de 0,1 K. Sur la figure sont tracées également les courbes théoriques calculées dans le cas

- d'un modèle d'Heisenberg à anisotropie uniaxiale H_A/T_c = 135 Oe/K avec interaction entre seconds voisins, avec renormalisation
- d'un modèle d'Heisenberg à anisotropie plane $\frac{K}{J_1}$ = 0,012 (Oguchi, 1971) avec interaction entre premiers voisins seulement et sans renormalisation.
- d'un modèle d'Heisenberg sans anisotropie avec interaction premiers voisins et sans renormalisation.

La plus satisfaisante de ces courbes est la première bien que le cristal ait théoriquement une anisotropie plane. En fait le cristal n'a pas vraiment une anisotropie plane car l'aimantation spontanée ne tourne pas librement dans le plan (aa). Si c'était le cas, l'aimantation d'un domaine fluctuerait dans le plan facile et les raies de RMN seraient très larges. Au contraire dans Cu K_2 Cl_4, $2H_2O$, les raies restent fines, même au voisinage de T_c (15 kHz pour Cl(I).). (Voir § 9.I).

b) Voisinage de T_c

Quand T tend vers T_c^-, la fréquence de RMN des protons tend vers 0. Les raies s'élargissent et leur intensité diminue de sorte qu'au voisinage de T_c elles deviennent inobservables. Par contre les raies β de l'halogène (I) ne tendent pas vers 0 et restent toujours bien visibles



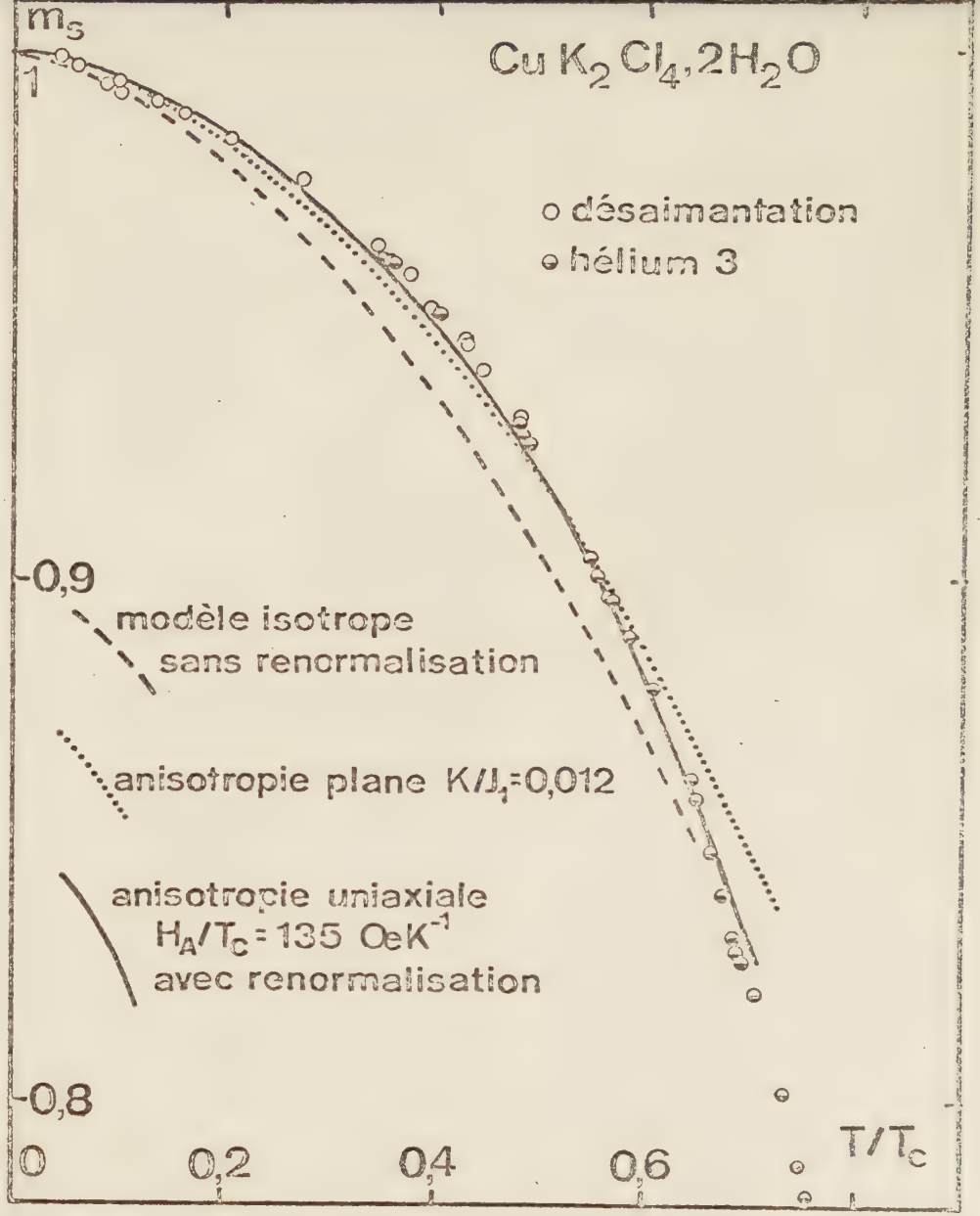


Fig. 7.12 - Comparaison des courbes d'aimantation spontanée à basse température de $Cu Rb_2 Br_4, 2H_2O$ et $Cu K_2 Cl_4, 2H_2O$ avec quelques courbes théoriques.

malgré un certain élargissement. La courbe d'aimantation spontanée au voisinage de T_c a donc été tracée principalement à partir de $\Delta\nu_\beta$ qui est proportionnel à m_s. Cette méthode est très précise dans le cas des bromures où l'écart $\Delta\nu_\beta$ est toujours grand devant la largeur des raies jusqu'à $\frac{T_c-T}{T_c} = \varepsilon \sim 10^{-3}$.

La température critique est déterminée comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe (7.III.1). Dans le cas de $Cu(NH_4)_2\ Br_4\ 2H_2O$, nous avons étudié 2 cristaux A et B de puretés différentes et de T_c différents. Les cristaux des 2 autres sels sont beaucoup plus purs.

Les figures (7.13) montrent $\log m_s = f(\log\varepsilon)$
Les graphes représentatifs sont des droites pour $\varepsilon < 7.10^{-2}$, $m_s=f(T)$ est donc de la forme prévue par la théorie du scaling

$$m_s = B.|\varepsilon|^{\beta}$$

Les coefficients B et β (tableau 7.6) sont calculés par une méthode de moindres carrés. L'incertitude sur β vient principalement de l'incertitude sur $T-T_c$. Dans le cas de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$, β et B ne sont pas affectés par la pureté de l'échantillon. Les résultats du tableau sont en accord avec ceux de Klaassen (1973 b).

TABLEAU (7.6) - Température de Curie et paramètres B et

	T_c (K)	β	B
$Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ A	$1,8346 \pm 3.10^{-4}$	$0,375 \pm 0,008$	$1,45 \pm 0,04$
$Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ B	$1,8307 \pm 3.10^{-4}$	$10^{-3} < \varepsilon < 7.10^{-2}$	
$Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$	$1,8762 \pm 2.10^{-4}$	$0,373 \pm 0,007$ $4.10^{-4} < \varepsilon < 7.10^{-2}$	$1,45 \pm 0,03$
$Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$	$0,892 \pm 5.10^{-4}$	$0,354 \pm 0,010$ $2.10^{-3} < \varepsilon < 10^{-1}$	$1,36 \pm 0,06$

Pour la discussion de ces résultats, voir chapitre 9.

Références

Abragam A. (1961) Les principes du magnétisme nucléaire, p. 111 et 219.

Choh S.H., Stager C.V. (1971), Con. J. Of Phys. 49, 144.

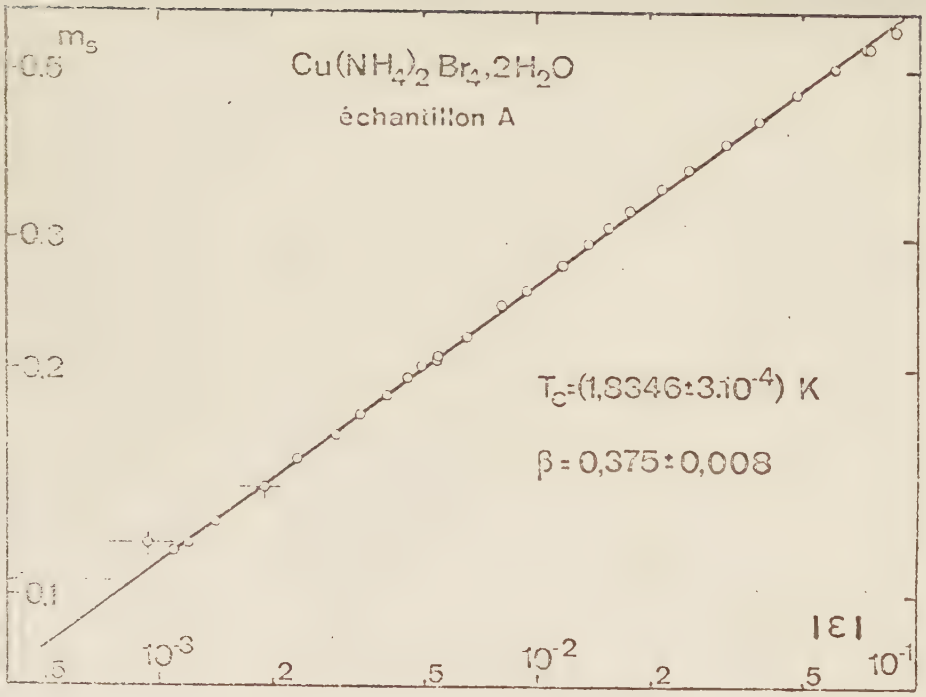
Klaassen T.O., Gevers A., Poulis J.J. (1972) Physica 61, 95.

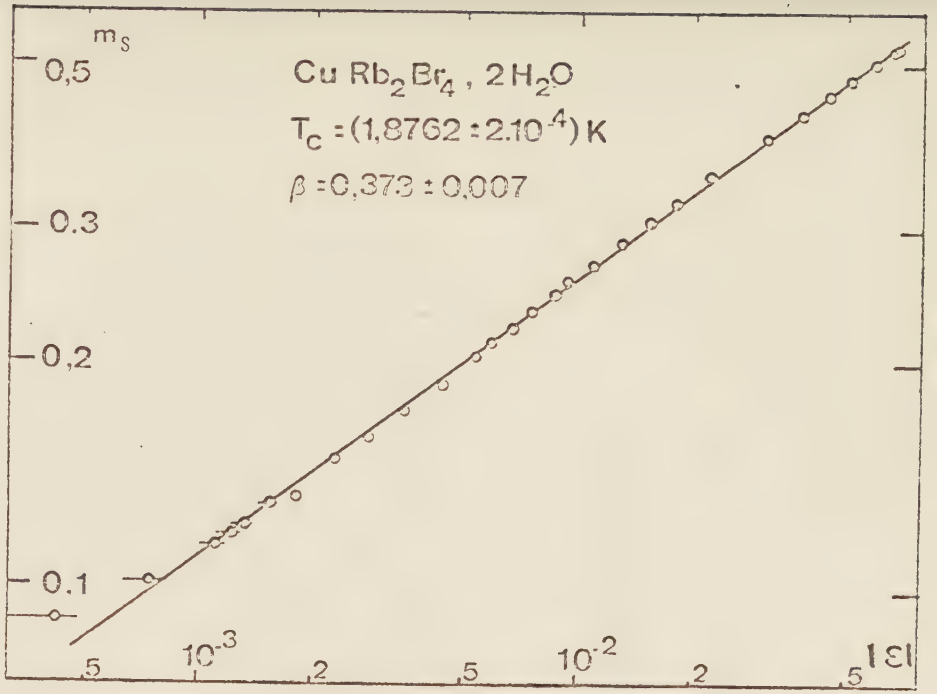
Klaassen T.O., Gevers A., Looyestijn W.J., Poulis N.J. (1973 a) Physica 64, 149.

Oguchi T. (1971) J. Phys. Soc. Japan 30, 988.

Renard J.P., Velu E. (1970) Sol. State Co 8, 1945.

Renard J.P., Velu E. (1971) J. de Phys. C 1, 1954.





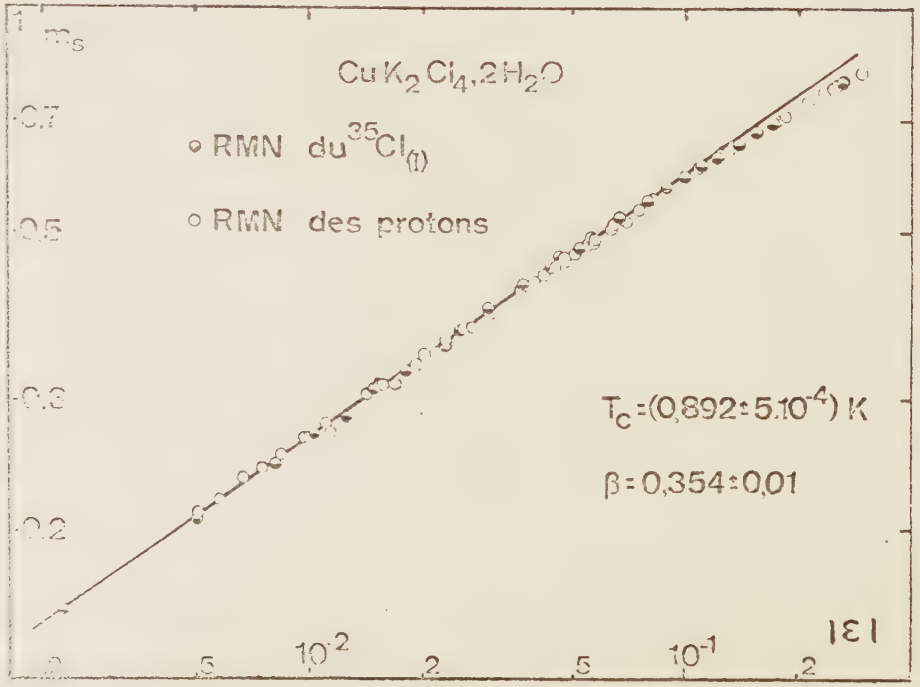


Fig. 7.13 - Variation de $\log m_s$ en fonction de $\log|\varepsilon|$ au voisinage du point critique. La pente de la droite est égale à l'exposant critique β .

Chapitre 8

MESURES D'AIMANTATION INDUITE

Pour les 3 sels nous avons mesuré l'aimantation induite par un champ extérieur Ho appliqué suivant une direction de facile aimantation, c'est-à-dire la direction c pour les bromures et la direction (110) pour $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$. La valeur maximale de Ho est 340 G. Les cristaux utilisés sont les mêmes que ceux qui ont servi aux mesures de susceptibilité (tableau 6.1).

I. Méthode expérimentale

L'appareillage est décrit dans le paragraphe 5.V. Quand le champ Ho varie en fonction du temps, la tension de sortie V_s de l'intégrateur est proportionnelle au flux capté par la bobine.

$$\Phi(t) = S_o\, Ho(t) + \lambda\, M(Ho) \qquad (8.1.1)$$

M(Ho) est l'aimantation de l'échantillon en présence du champ Ho. S_o représente la différence de surface entre les deux enroulements de sens contraire de la bobine de mesure. Pour diminuer le terme parasite S_oHo, on procède de la façon suivante.

1) Gamme de l'hélium 4 : $1,2 < T \leq 4,2$ K

Le porte échantillon permet d'enlever le cristal de la bobine en cours d'expérience. Régulièrement, on enlève le cristal et on fait un enregistrement de V_s en fonction de Ho qui varie linéairement avec le temps. On envoie alors à l'entrée de l'intégrateur un signal constant ajusté de telle façon que $V_s = 0$ en absence d'échantillon, quelque soit le champ Ho. En présence de l'échantillon, V_s est alors proportionnel à M(Ho).

On peut également procéder par extraction. Le champ Ho est fixe. On promène l'échantillon tout le long de la bobine. Le signal de sortie V_S en fonction du temps a la forme montrée sur la figure (8.1) M(Ho) est proportionnelle à l'intensité du maximum.

2) Gamme de l'Helium 3 : $0,35 < T < 1,2$ K

On ne peut pas sortir l'échantillon de la bobine, mais on peut mesurer le signal parasite. Celui-ci est égal à V_S dans le cas où M est très petit.

- On part de la température de l'azote liquide (77 K) et on pompe le cryostat H_e3 contenant l'échantillon.

- On remplit le dewar d'Hélium 4 liquide à 4,2 K. Peu de temps après, on balaye le champ Ho et on enregistre V_S. Comme l'intérieur du cryostat He3 sous vide met plusieurs heures pour atteindre la température de 4,2 K, on peut considérer que pendant l'enregistrement, le cristal reste à une température voisine de 77 K où sa susceptibilité est très faible. Le terme $\lambda M(Ho)$ de (8.1.1) est alors négligeable devant S_oHo et le signal de sortie est $V_S(M=0)$.

- On introduit l'hélium 3 dans le cryostat à hélium 3 et l'échantillon se refroidit rapidement. On balaye le champ et alors $V_S - V_S(M=0)$ est proportionnel à M(Ho).

II. Résultats

1) Traitement des mesures

Sur l'enregistreur on obtient des courbes telles que celles montrées sur la figure (8.2).
L'ordonnée Y est proportionnelle à M ($M = K_y Y$) l'abscisse X est proportionnelle à Ho ($Ho = K_x X$).

Or ce qui nous intéresse est le champ H régnant à l'intérieur de l'échantillon

$$H = Ho - NM$$

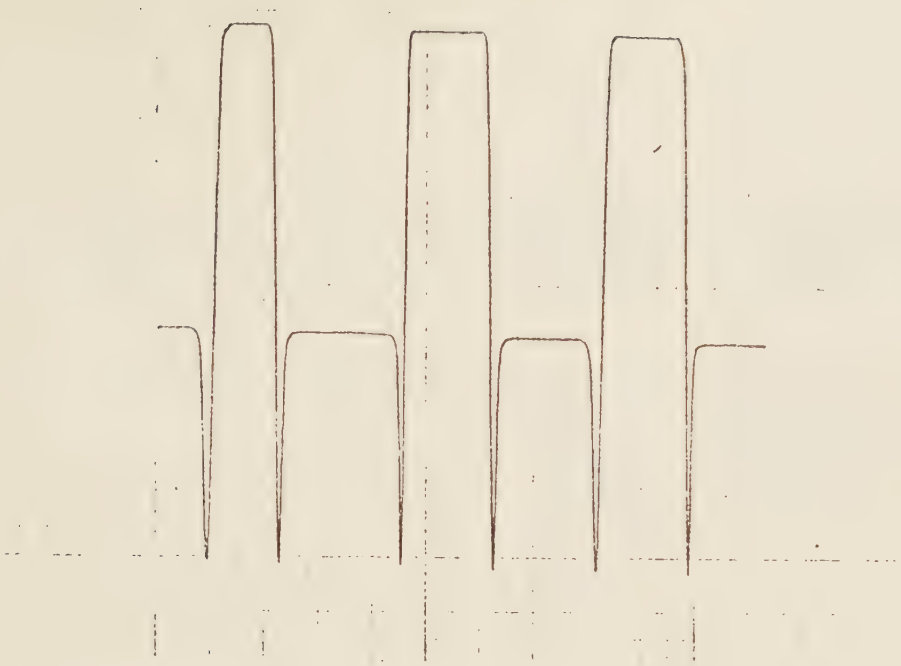


Fig. 8.1 - Forme d'un signal dans une expérience de mesure d'aimantation par extraction.

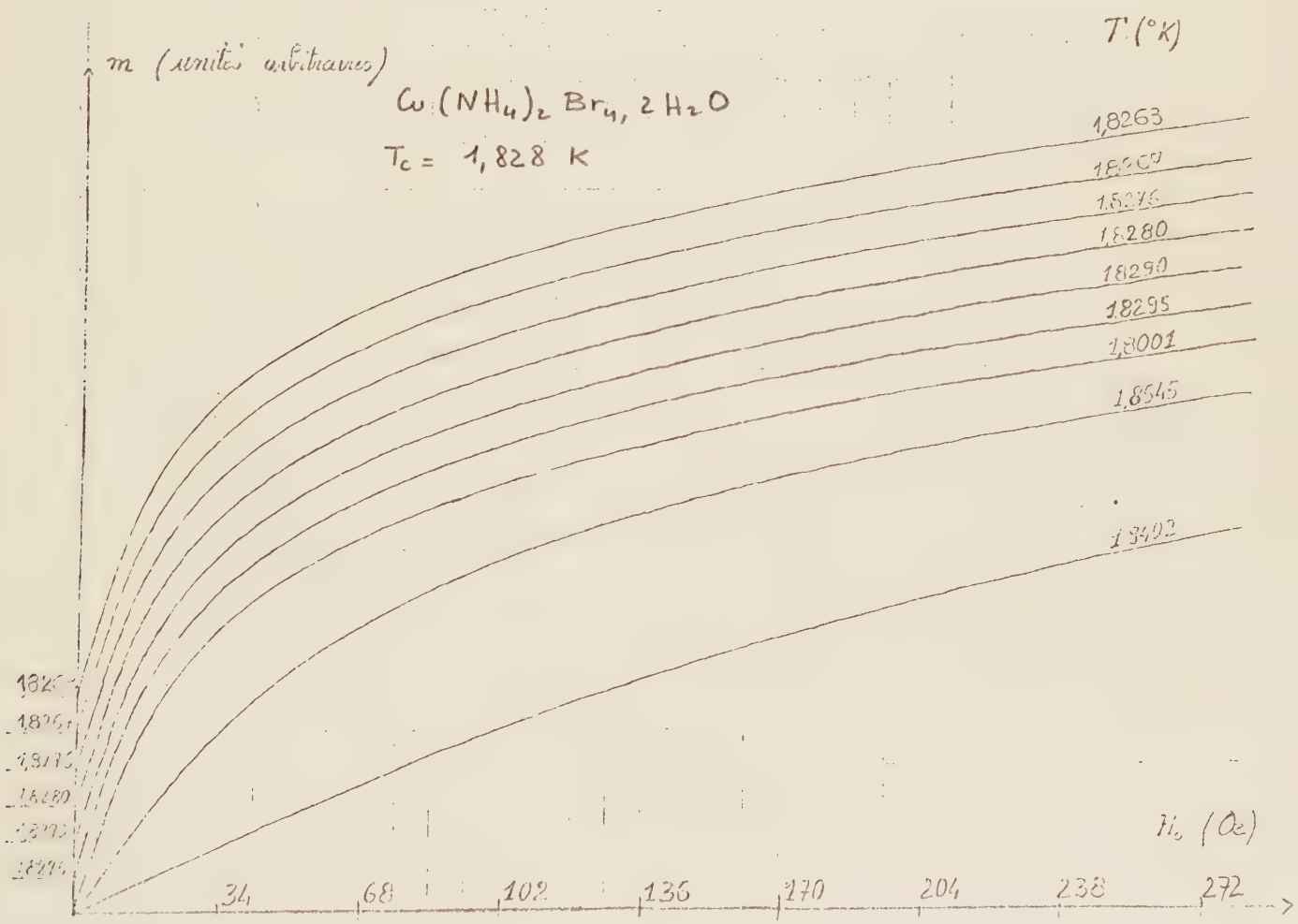


Fig. 8.2 - Forme des courbes obtenues dans une expérience de mesure d'aimantation. Le champ appliqué varie linéairement en fonction du temps. L'origine de certaines courbes a été décalée afin d'éclaircir la figure.

On peut calculer H sans se servir des facteurs d'étalonnage K_x et K_y de l'appareillage. On sait que pour $T < Tc$, et pour des champs petits, $M = \frac{1}{N} H_o$ (8.2.1).

Sur les courbes expérimentales pour $T < Tc$ et pour des champs petits, on a $Y = pX$ (8.2.2) où p est une constante.
La comparaison entre (8.2.1) et (8.2.2) donne $p = \frac{1}{N} \frac{K_x}{K_y}$

Pour des champs supérieurs au champ démagnétisant

$$X - \frac{Y}{p} = \frac{Ho}{K_x} - \frac{M}{K_y p} = \frac{1}{K_x} \left(Ho - \frac{K_x}{K_y p} M\right)$$

$$= \frac{1}{K_x} (Ho - NM) \qquad (8.2.3)$$

$X - \frac{Y}{p}$ est proportionnel à H.

Ayant mesuré p sur une courbe faite à $T < Tc$, on calcule ainsi simplement une grandeur proportionnelle à H à toutes les températures.

2) Choix de la température critique

La forme des courbes M(Ho) varie faiblement au voisinage de Tc. Dans une telle expérience il n'existe pas de méthode précise pour mesurer la température critique. Comme il s'agit d'une mesure macroscopique et que les cristaux utilisés sont les mêmes que ceux qui ont servi à la mesure des susceptibilités parallèles, le Tc choisi est celui déduit de la méthode de Kouvel et Fisher (tableau 6.3). Dans la pratique la courbe $\chi_a(T)$ est arrondie au voisinage de T_c de sorte que $\chi_a(T_c)$ est légèrement inférieure à son maximum $\frac{1}{N}$. Pour tenir compte de ceci, on utilise dans la formule (8.2.3) p' au lieu de p pour $T \geqslant T_c$

$$p' = p \frac{\chi_a(T_c)}{\chi_{a\ \text{maximal}}}$$

3) Résultats

a) Bromures

Les courbes M(Ho) ont été tracées à de nombreuses températures en particulier pour $-10^{-1} < \varepsilon < 10^{-1}$. Ces courbes nous ont permis de déterminer la forme de la fonction d'état (voir chapitre 9). L'isotherme critique est la courbe M(H) pour $T = T_c$.

On a porté sur les figures (8.3) , log M en fonction de log H. On constate que la forme est celle prédite par la théorie du scaling ( ) pour tous les champs explorés. (Tableau 3.1).

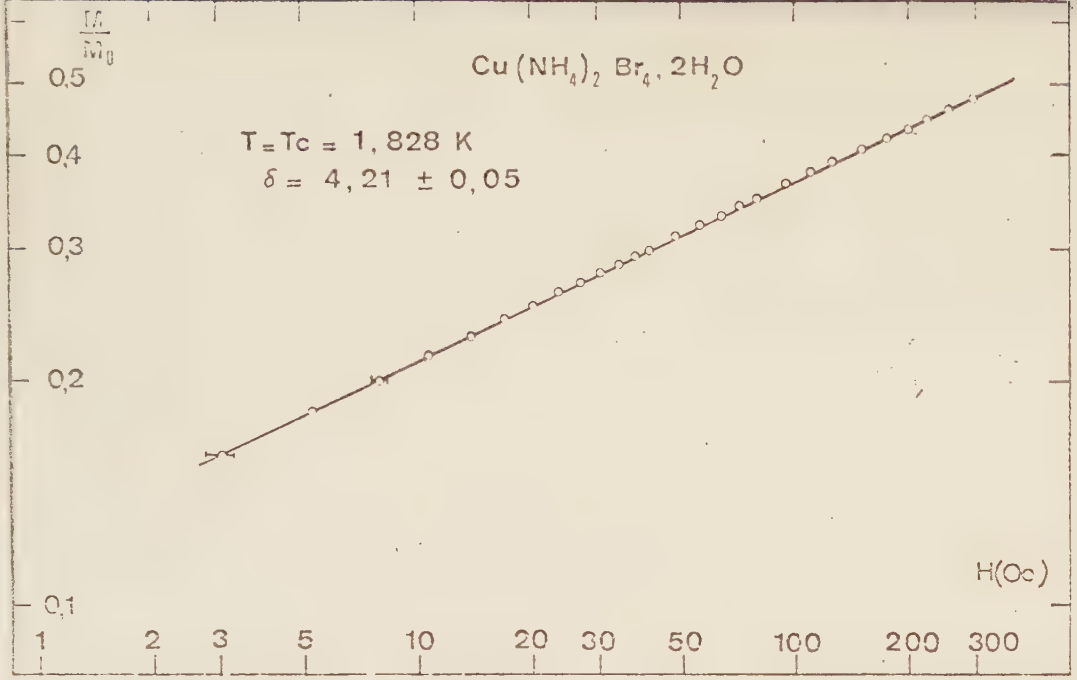
$$M/M_o = \Delta H^{1/\delta}$$

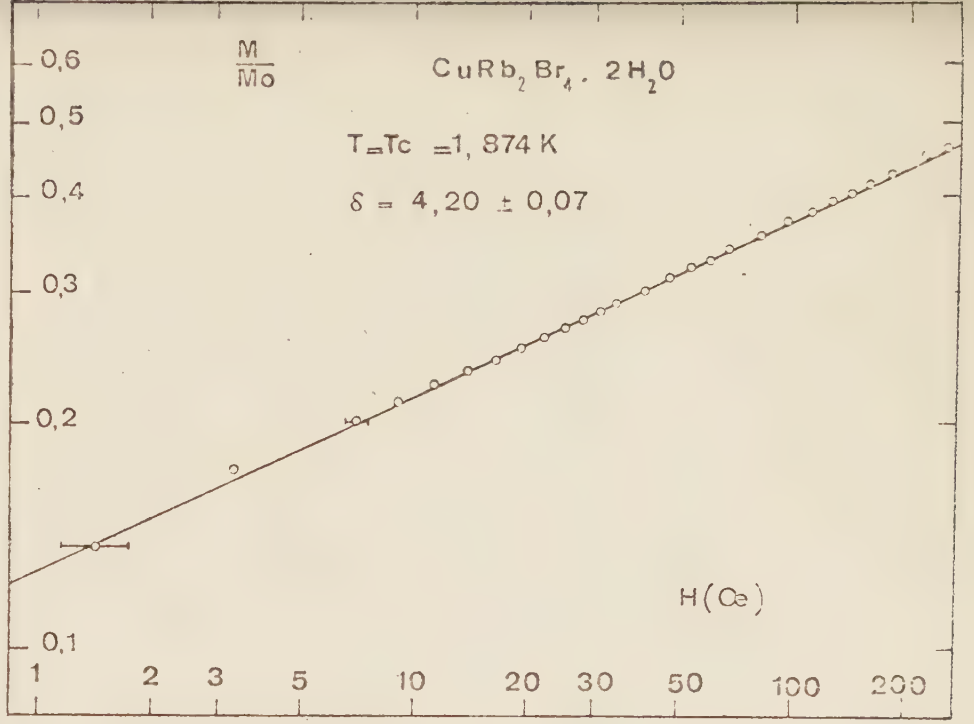
Les valeurs numériques de Δ et δ sont portées dans le tableau (8.1). L'incertitude sur δ provient essentiellement de l'incertitude sur T_c. Mais il faut aussi tenir compte de l'incertitude sur Y, X et p'. L'incertitude sur Y est d'autant plus grande que le cristal est plus petit ; or le cristal de $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ est 12 fois plus petit que celui de $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$.

L'incertitude sur p', donc sur H, est d'autant plus grande que le cristal est plus aplati, or le cristal de $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ est une sphère, celui de $Cu(NH_4)\ Br_4$ est un ellipsoïde allongé. Finalement l'incertitude sur δ pour $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$ est plus grande que pour $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$.

TABLEAU 8.1 - Paramètres δ et Δ déduits de mesures d'aimantation induite.

	T_c	δ	Δ
$Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$	1,828 K	$4,21 \pm 0,05$ $3 < H < 300$ G	$0,126 \pm 0,003$
$Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$	1,874 K	$4,20 \pm 0,07$ $2 < H < 300$ G	$0,123 \pm 0,003$
$Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$	0,895 K	$4,4 \pm 0,15$ 1 H 100 G	$0,157 \pm 0,010$





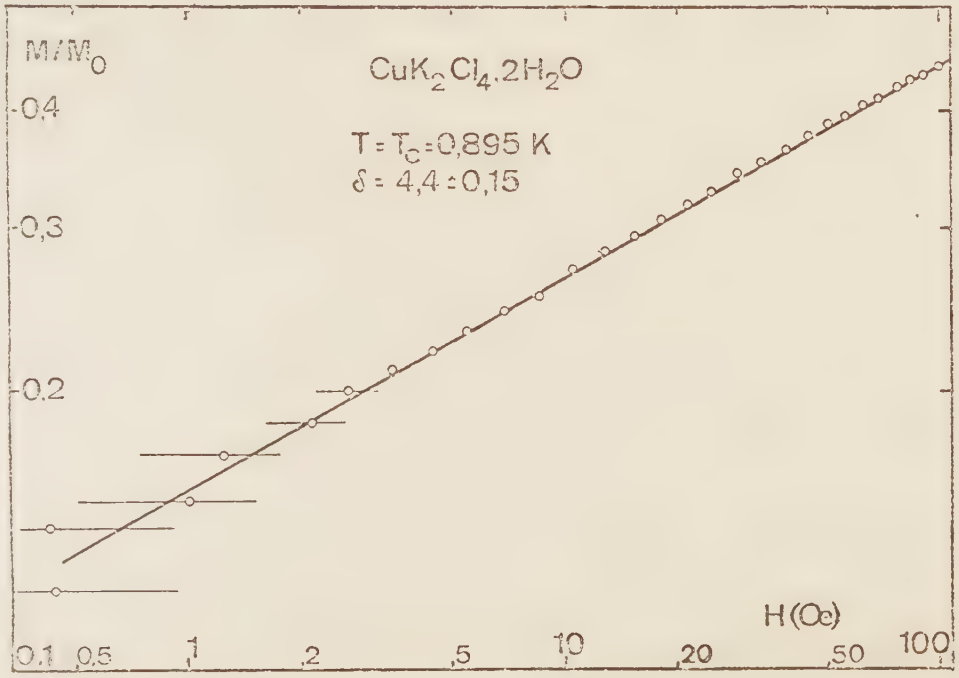


Fig. 8.3 - Variation de log M/M_o en fonction de log H à $T = T_c$. La pente de la droite est égale à $1/\delta$.

b) $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

Pour ce sel les mesures de M(Ho) sont bien plus imprécises. D'abord elles ont été faites avec un appareillage beaucoup moins sensible que celui utilisé pour les bromures. On est dans le cas décrit dans le paragraphe I,2 et au voisinage de T_c le signal parasite est de l'ordre de 10 % du signal dû à l'échantillon. De plus, à cause des échauffements magnétothermiques il faut balayer le champ de 0 à 340 G en 8 minutes, ce qui augmente l'influence des dérives thermiques de l'intégrateur et des thermocouples parasites.

Seules ont été tracées les courbes M(Ho) pour T voisin de T_c. Les incertitudes sur δ et Δ sont beaucoup plus grandes que dans le cas des bromures.

anisotropie plane est sensiblement différente de celle d'un système à anisotropie axiale (fig. 4.3). La symétrie cristalline tétragonale interdit que $J_x \neq J_y$. On en conclut qu'à T_c la symétrie cristalline est légèrement modifiée par magnétostriction. Ainsi la direction (110) devient privilégiée pour certains domaines et la direction $(1\bar{1}0)$ pour les autres domaines. Cette hypothèse est confirmée par les variations des paramètres de la RMN des chlores quand le cristal devient ferromagnétique (comparer les tableaux 7.2, 7.4 et 7.5). Ce phénomène de magnétostriction est également visible chez les bromures (fig.7.7.) mais l'aimantation étant parallèle à c, il ne modifie pas la symétrie cristalline. La symétrie plane de la susceptibilité de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ n'est pas modifiée par la magnétostriction car il y a autant de domaines aimantés suivant (110) que suivant $(1\bar{1}0)$ et les deux directions restent macroscopiquement équivalentes.

II) Exposants critiques et lois d'échelle

Nous savons qu'une première manifestation de la théorie du scaling est l'existence des exposants critiques et des lois d'échelle (§ 3.III.6). Les valeurs expérimentales de β, γ, δ, et α sont reportées dans le tableau 9.1. à côté des valeurs théoriques.

En principe, les exposants théoriques calculés à partir de développements en série à haute température sont plus exacts que ceux calculés par des développements en 4-d. Les développements de γ (Wilson, 1972), β et δ (Brezin et coll., 1972) sont exacts jusqu'au terme en $(4-d)^2$. Or, d = 3 et 4-d n'est pas petit. Il est possible que les termes d'ordre supérieur ne soient pas négligeables. On constate que l'exposant β expérimental coïncide bien avec la valeur théorique d'ailleurs très imprécise du modèle de Heisenberg. Par contre, pour les 3 autres exposants, les valeurs mesurées sont différentes des valeurs calculées. Les valeurs expérimentales de α et γ sont intermédiaires entre les valeurs théoriques du modèle de Heisenberg et celles du modèle d'Ising. Quant au δ mesuré, il est inférieur aux différentes valeurs théoriques.

Les lois d'échelle (§ 3.III.6) sont testées dans le tableau 9.2. D'après les équations (3.3.18) on doit avoir

$$2 - \alpha = 2 - \alpha' = 2\beta + \gamma = \beta(\delta+1) = \gamma\frac{\delta+1}{\delta-1}$$

Théoriquement les 4 colonnes du tableau 9.2. doivent être égales. On constate que ce n'est pas tout-à-fait le cas : δ semble être un peu faible.

Chapitre 9

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE

Nous discutons dans ce chapitre tous les résultats obtenus au voisinage du point critique pour les 3 sels $Cu\ Rb_2\ Br_4,\ 2H_2O$, $Cu(NH_4)_2\ Br_4,\ 2H_2O$ et $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$.

I) Anisotropie de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$

Rappelons que théoriquement (§ 4.I.3) l'anisotropie d'échange de $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$ est plane alors que celle des bromures est axiale, c'est-à-dire que si on se limite à l'échange entre premiers voisins l'hamiltonien est de la forme :

$$(9.1.1)\quad \mathcal{H} = -\sum_{i,j} (J_x\ S_{ix}\ S_{jx} + J_y\ S_{iy}\ S_{jy} + J_z\ S_{iz}\ S_{jz}) \qquad z \parallel c$$

avec
$J_x = J_y > J_z$ pour $Cu\ K_2\ Cl_4\ 2H_2O$ (anisotropie plane)
$J_x = J_y < J_z$ pour les bromures (anisotropie axiale)

Dans le cas des bromures, toutes les expériences de susceptibilité et de RMN confirment bien le fait que l'anisotropie est axiale. Mais pour $Cu\ K_2\ Cl_4,\ 2H_2O$, les expériences de RMN contredisent l'hypothèse d'une anisotropie plane, alors que les mesures macroscopiques (susceptibilité et aimantation induite) sont compatibles avec elle. Dans le cas d'une anisotropie plane, ou presque plane, ($J_x \simeq J_y$) l'aimantation d'un domaine serait mal fixée suivant une direction donnée et elle fluctuerait facilement dans le plan xy. Il s'en suit que les raies de RMN, du chlore par exemple, devraient être beaucoup plus larges dans l'état ferromagnétique que dans l'état paramagnétique. Or, on n'observe pas un tel phénomène. De plus, les spectres des chlores montrent clairement que l'aimantation spontanée d'un domaine peut prendre deux directions bien déterminées (110)et ($1\bar{1}0$). A l'intérieur d'un domaine tout se passe comme si une direction était privilégiée par rapport aux autres et que l'anisotropie était soit axiale, soit rhombique ($J_x > J_y > J_z$). Ceci est confirmé par le fait que l'aimantation spontanée d'un domaine à basse température est la même que celle des bromures, alors que théoriquement l'aimantation d'un système à

TABLEAU 9.1. : Valeurs expérimentales et théoriques de β, γ, δ et α.

	β	γ	δ	$\alpha = \alpha'$	références
$Cu(NH_4)_2\ Br_4, 2H_2O$	$0{,}375 \pm 0{,}008$ $10^{-3} < \varepsilon < 7.10^{-2}$	$1{,}275 \pm 0{,}017$ $2.10^{-3} < \varepsilon < 2{,}2.10^{-1}$	$4{,}21 \pm 0{,}05$ $3 < H < 300$ G	$- 0{,}041 \pm 0{,}014$	pour α (1)
$Cu\ Rb_2\ Br_4, 2H_2O$	$0{,}373 \pm 0{,}007$ $4.10^{-4} < \varepsilon < 7.10^{-2}$	$1{,}29 \pm 0{,}01$ $5.10^{-3} < \varepsilon < 3.10^{-1}$	$4{,}20 \pm 0{,}07$ $2 < H < 300$ G		
$Cu\ K_2\ Cl_4, 2H_2O$	$0{,}354 \pm 0{,}010$ $2.10^{-3} < \varepsilon < 10^{-1}$	$1{,}28 \pm 0{,}01$ $1{,}5.10^{-3} < \varepsilon < 3.10^{-1}$	$4{,}4 \pm 0{,}15$ $1 < H < 100$ G		
modèle de Heisenberg - séries à haute température	$0{,}35 \pm 0{,}05$	$1{,}375 \begin{smallmatrix} + 0{,}02 \\ - 0{,}01 \end{smallmatrix}$	$5{,}0 \pm 0{,}2$	$- 0{,}14 \pm 0{,}06$ ($S=\infty$)	(2)
- développement en 4-d	0,377	1,347	4,46	$- 0{,}10$ *	(3)
modèle d'Ising - séries à haute température	$0{,}313 \pm 0{,}003$	1,25	$5{,}0 \pm 0{,}2$	$0{,}13 \pm 0{,}01$	(4)
- développement en 4-d	0,34	1,244	4,46	0,145 *	(3)
modèle dipolaire isotrope développement en 4-d	0,381	1,372	4,45	- 0,135	(5)

(1) Lederman et Salamon (1974).
(2) Baker et coll. (1970), Ritchie et Fisher (1972), Ferrer et coll. (1971).
(3) Wilson (1972), Brézin et coll. (1972).
(4) Gaunt et Baker (1970), Baker et Hunter (1973), Fox et Guttmann (1970).
(5) Bruce et Aharony (1974).

les valeurs marquées d'une * sont calculées par les lois d'échelle

TABLEAU 9.2. : Vérification expérimentale des lois d'échelle

	$2-\alpha = 2-\alpha'$	$2\beta + \gamma$	$\beta(\delta+1)$	$\gamma \frac{\delta+1}{\delta-1}$
$Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$	$2,041 \pm 0,014$	$2,025 \pm 0,033$	$1,954 \pm 0,061$	$2,069 \pm 0,040$
$Cu Rb_2 Br_4, 2H_2O$		$2,036 \pm 0,024$	$1,940 \pm 0,063$	$2,096 \pm 0,033$
$Cu K_2 Cl_4, 2H_2O$		$1,988 \pm 0,030$	$1,91 \pm 0,11$	$2,032 \pm 0,052$
séries à haute température				
- modèle de Heisenberg	$2,014 \pm 0,06$	$2,075 \pm 0,12 \atop - 0,11$	$2,1 \pm 0,38$	$2,063 \pm 0,067$
- modèle d'Ising	$1,87 \pm 0,01$	1,876	$1,878 \pm 0,081$	1,875

III) Equation d'état de $Cu(NH_4)_2 Br_4, 2H_2O$ et $Cu Rb_2 Br_4, 2H_2O$

Si l'hypothèse de scaling est exacte l'équation d'état doit être de la forme (3.4.1)

$$\left.\begin{aligned} \frac{m}{H^{1/\delta}} &= g\left(\frac{\varepsilon}{H^{1/\beta\delta}}\right) \\ \text{ou bien} \quad \frac{H}{m^{\delta}} &= h\left(\frac{\varepsilon}{m^{1/\beta}}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (9.3.1)$$

m est l'aimantation réduite $m = M/M_0$

La fonction h est une fonction qui, si l'hypothèse d'universalité est exacte, ne dépend ni du spin ni du réseau, mais du nombre de composantes du spin n, de la dimension du réseau d, et peut être d'autres facteurs comme l'anisotropie. Milcsevic et Stanley (1972) ont calculé la fonction h(x) pour un spin 1/2 dans les cas des modèles d'Ising et de Heisenberg en partant des développements en série à haute température.

L'équation d'état des bromures est obtenue à partir des courbes d'aimantation induite tracées à diverses températures (chapitre 8). On a porté sur les figures (9.1) $\frac{M}{H^{1/\delta}}$ en fonction de $\frac{\varepsilon}{H^{1/\beta\delta}}$. β et δ sont les exposants expérimentaux. On constate que les points obtenus pour des températures variées sont tous disposés le long d'une même courbe, ce qui est bien conforme à l'hypothèse de scaling. Sur les mêmes figures, nous avons tracé les courbes théoriques des modèles d'Ising et de Heisenberg calculées par Milosevic et Stanley. Les grandeurs portées sur les figures sont sans dimension pour comparer sans difficulté expérience et théorie.

Posons $x = \frac{\varepsilon}{m^{1/\delta}}$. Pour $\varepsilon < 0$ et $H = 0$ on a $m = B(-\varepsilon)^{\beta}$

donc d'après (9.3.1) $h(-B^{-\frac{1}{\beta}}) = 0$. On appelle $x_0 = B^{-\frac{1}{\beta}}$

Pour $\varepsilon = 0$ on a $m = \Delta H^{1/\delta}$. D'après (9.3.1) on a donc $h(o) = \Delta^{-\delta}$.

On vérifie aisément que :

$$\left(\frac{h(x)}{h(o)}\right)^{-1/\delta} = \frac{1}{\Delta}\,\frac{m}{H^{1/\delta}} = \frac{1}{\Delta M_0}\,\frac{M}{H^{1/\delta}} \quad \text{porté en ordonnée}$$

et que $$\frac{x}{x_0}\left(\frac{h(x)}{h(o)}\right)^{-\frac{1}{\beta\delta}} = -\left(\frac{B}{\Delta}\right)^{1/\beta}\frac{\varepsilon}{H^{\frac{1}{\beta\delta}}} \quad \text{porté en abscisse.}$$

On ne peut pas calculer simplement l'incertitude sur l'abscisse et l'ordonnée due aux incertitudes sur β, δ, B et Δ. Il faut remarquer que les incertitudes sur β et B sont corrélées ainsi que celles sur δ et Δ. Sur la figure (9.1) sont portées quelques barres d'erreur, l'extrémité de la barre correspondant à β et δ maximum. On constate que la courbe dépend très peu des valeurs de β et δ pour des abscisses comprises entre - 2 et + 2, l'effet des variations de β et δ augmentant quand l'abscisse augmente. Il en est d'ailleurs de même pour la courbe théorique du modèle de Heisenberg. Finalement la courbe expérimentale coïncide très bien avec la courbe théorique du modèle de Heisenberg pour un spin $\frac{1}{2}$ et un réseau cubique centré. Elle est nettement distincte de la courbe théorique du modèle d'Ising.

IV) Cross-over. Fonction d'échelle de la susceptibilité

Si le modèle de Heisenberg rend bien compte de la forme de l'équation d'état, il n'en est pas de même pour la valeur des exposants critiques, en particulier pour l'exposant γ qui est connu avec une grande précision. Ce phénomène ne peut être attribué qu'à la présence de l'anisotropie (de Jongh et Miedema, 1974) ou à celle des interactions dipolaires entre spins (Lederman et Salamon, 1974). On sait que si on rajoute à l'hamiltonien principal, ici l'hamiltonien de Heisenberg, une petite perturbation d'intensité relative $\hat{g}$ qui modifie la symétrie de l'hamiltonien (anisotropie d'échange) ou la portée des interactions (interactions dipolaires) on modifie le comportement critique du système (§ 3.V). La température de cross-over est définie par $\varepsilon^* = \hat{g}^{1/\varphi}$.

Pour $|\varepsilon| \gg \varepsilon^*$ le système se comporte comme si $\hat{g} = 0$ et pour $|\varepsilon| \ll \varepsilon^*$ la perturbation l'emporte et modifie le comportement critique.

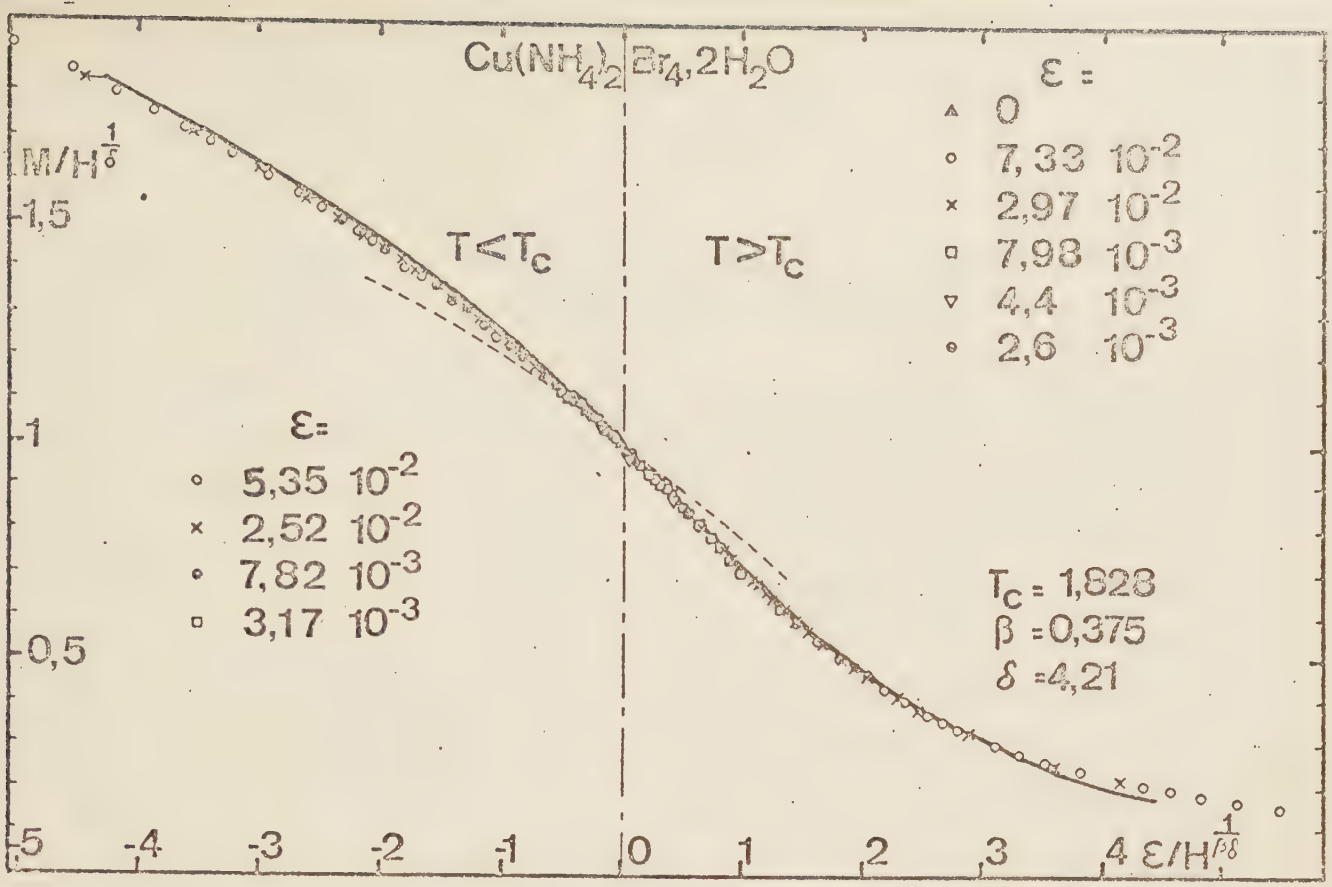
1) Cross-over dû à l'interaction dipolaire

D'après Fisher et Aharony (1973) et Bruce et Aharony (1974), l'exposant du cross-over dû aux interactions dipolaires est

$$\varphi = \gamma_{\text{Heisenberg}} = 1{,}38$$

et $$\hat{g} = \frac{4\pi g^2 \mu_B^2}{3 v q J/2}$$ où g est le facteur de Landé

v le volume de la cellule, q le nombre de voisins équivalents.



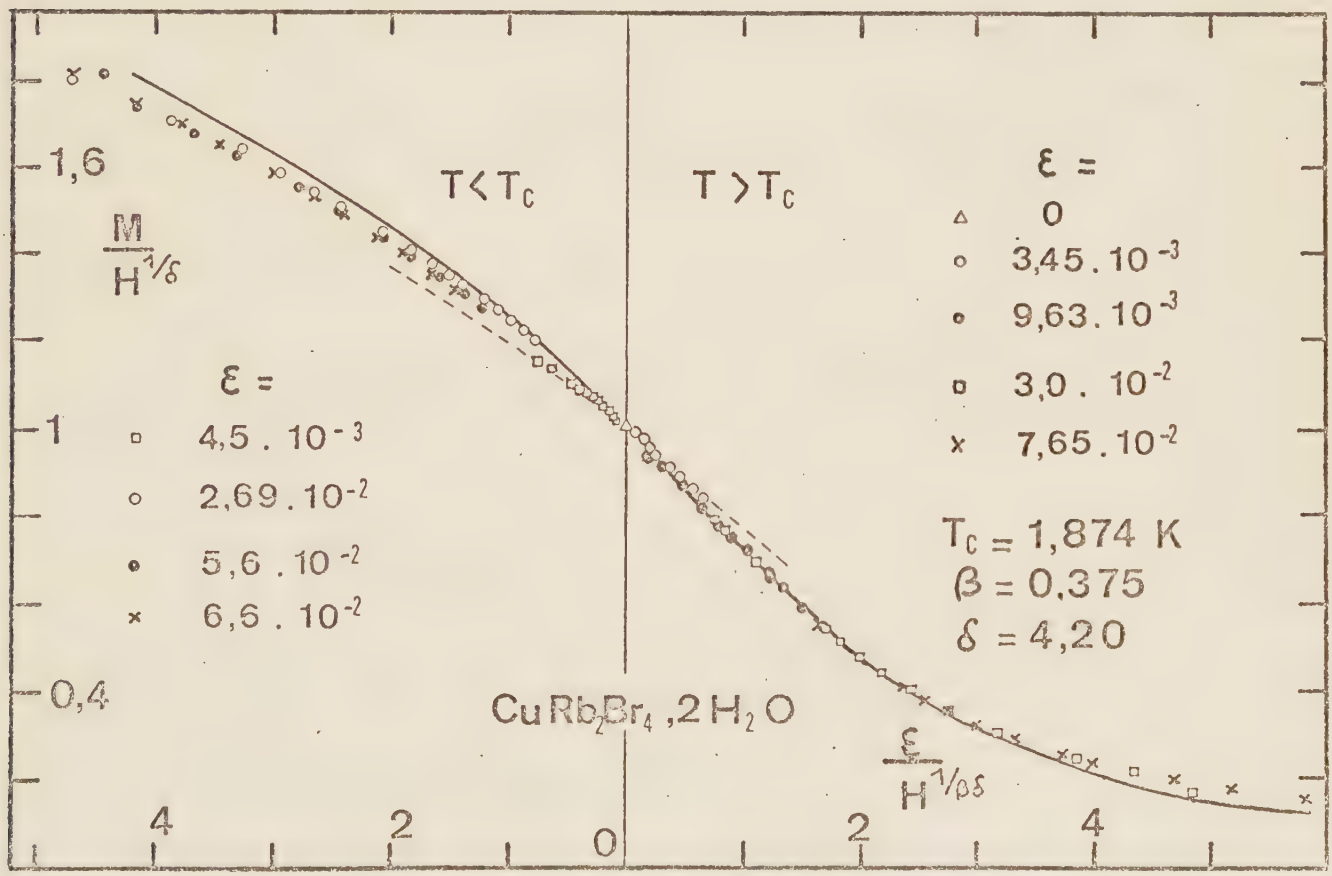


Fig. 9.1 - Equation d'état des deux bromures. La courbe en trait plein est la courbe théorique du modèle de Heisenberg, S = 1/2, réseau cubique centré. La courbe en pointillé est la courbe théorique du modèle d'Ising, S = 1/2, réseau cubique centré (Milosevic et Stanley, 1972).

Pour les bromures $\hat{g} \simeq 8.10^{-3}$ et $\varepsilon^* = 3.10^{-2}$

Pour le chlorure $\hat{g} \simeq 2.10^{-2}$ et $\varepsilon^* = 6.10^{-2}$

La température de cross-over se trouve donc au milieu de la zone critique étudiée et les exposants critiques expérimentaux doivent être intermédiaires entre ceux du modèle de Heisenberg et ceux du modèle dipolaire isotrope. Ces derniers ont été calculés par Bruce et Aharony (1974) qui donnent leur développement en 4-d jusqu'à l'ordre 2 (tableau 9.1). Les exposants α, β, γ et δ sont très peu différents de ceux du modèle de Heisenberg et, semble-t-il, plus éloignés des exposants du modèle classique. Le cross-over entre modèle de Heisenberg et modèle dipolaire isotrope ne peut donc pas expliquer la valeur des exposants expérimentaux.

2) Cross-over dû à l'anisotropie d'échange

L'Hamiltonien est de la forme 9.1.1 avec $Jx = Jy < Jz$ (anisotropie uniaxiale). Dans ce cas, on observe un cross-over entre modèle de Heisenberg pour $|\varepsilon| \gg \varepsilon^*$ et modèle d'Ising pour $|\varepsilon| \ll \varepsilon^*$ avec $\varepsilon^* = \hat{g}^{1/\varphi}$

$$\hat{g} = \frac{2}{3} \frac{Jz-Jx}{Jx} \quad \text{et} \quad \varphi = 1,25$$

Ce cross-over a été étudié en détail par Pfeuty et coll. (1974). La valeur du champ d'anisotropie H_A/T_c permet de calculer $\hat{g}$ en utilisant la formule (4.3.3).

$$\hat{g} = \frac{2}{3} \cdot \frac{g_3 \mu_B}{0,395\ k_B\ g} \cdot \frac{H_A}{T_c} \quad \text{soit}$$

$\hat{g} = 4.10^{-3}$ et $\varepsilon^* = 1,2.10^{-2}$ pour les bromures

$\hat{g} = 2.10^{-3}$ et $\varepsilon^* = 6,6.10^{-3}$ pour le chlorure

a) Susceptibilité perpendiculaire

La température de cross-over apparait expérimentalement sur le comportement critique de la susceptibilité perpendiculaire à l'axe facile z. (Voir la figure de la page 28). Pour $\varepsilon \ll \varepsilon^*$ le système se comporte comme un modèle d'Ising et $\chi_\perp$ ne varie plus avec la température. Par

contre pour $\varepsilon \gg \varepsilon^*$ le système est isotrope et : $\chi_\perp = \chi_{//} \cdot \varepsilon^*$ est approximativement la température où la courbe log $\chi_\perp$ en fonction de logε a la courbure maximale.

Les figures 9.2 montrent log $\chi \frac{T_c}{C}$ en fonction de log ε . On remarque immédiatement l'analogie de ces courbes avec les prédictions théoriques (page 28). Le changement de comportement de $\chi_\perp$ se produit au voisinage de $\varepsilon \simeq 2.10^{-2}$ pour les bromures et $\varepsilon \simeq 10^{-2}$ pour le chlorure. La température expérimentale de cross-over coïncide donc à peu près avec la température ε^* calculée à partir de l'anisotropie.

Théoriquement $\chi_\perp$ ($\varepsilon = 0$) est proportionnelle à $\hat{g}^{-\chi/\varphi} = \hat{g}^{-1,1}$. Nous remarquons qu'en effet $\chi_\perp(\varepsilon = 0)$ est plus élevée chez le chlorure que chez les bromures et le rapport des 2 paliers est bien compatible avec le rapport des $\hat{g}$ compte tenu des incertitudes de 10 % sur les $\hat{g}$.

b) Susceptibilité parallèle

La susceptibilité parallèle doit aussi faire apparaître le cross-over. La courbe log $\chi_{//}$ en fonction de log ε a théoriquement une pente variable dans un intervalle de température centré sur ε^*, celle-ci étant égale à $-\dot{\gamma}$ pour $0 < \varepsilon \ll \varepsilon^*$ ($\dot{\gamma}$ = exposant γ du modèle d'Ising = 1,25) et égale à $-\gamma$ (γ du modèle d'Heisenberg = 1,38) pour $\varepsilon \gg \varepsilon^*$. Pfeuty et coll. (1974) ont calculé la fonction d'échelle de la susceptibilité en présence d'une petite anisotropie d'intensité $\hat{g}$. Soit $T_c(\hat{g})$ la température critique du modèle anisotrope et $T_c(0)$ celle du modèle isotrope de Heisenberg. On appelle $t = \frac{T}{T_c(0)} - 1$.

Dans la zone critique, la loi de variation de $\chi_{//}$ est :

$$\chi_{//} \frac{T}{C}(T, \hat{g}) = A t^{-\gamma} \; X_{//}(B\hat{g}/_t{}^{\varphi}) \qquad (9.4.1)$$

C est la constante de Curie

Les grandeurs A et B ne sont pas universelles. Elles dépendent de la grandeur du spin et du réseau.

Pour un réseau cubique centré (Richtie et Fisher, 1972 ; Pfeuty et coll., 1974) :

A = 1,177 pour S = $\frac{1}{2}$ et B = 1,183

$\chi_{//}(x)$ est une fonction universelle de la forme

$$\chi_{//}(x) = P\left(\frac{x}{\dot{x}}\right) \left(1 - \frac{x}{\dot{x}}\right)^{-\dot{\gamma}}$$

avec $P(z) = \dfrac{1 - 2{,}07765z + 1{,}16836z^2}{1 - 2{,}13765z + 1{,}25084z^2 - 0{,}02997z^3}$

$\dot{x}$ est une quantité universelle $\dot{x} = 1{,}29$

Pour exprimer $\chi_{//}\frac{T}{C}$ en fonction de ε il faut connaître la modification de T_c due à l'anisotropie.

$$\frac{T_c(\hat{g})}{T_c(o)} = 1 + \left(\frac{Bg}{\dot{x}}\right)^{1/\varphi} + \text{termes d'ordre supérieur en } \hat{g}$$

On en tire aisément $\varepsilon = t - \left(\dfrac{B\hat{g}}{\dot{x}}\right)^{1/\varphi}$

Pour les bromures $\left(\dfrac{B\hat{g}}{\dot{x}}\right)^{1/\varphi} = 1{,}13.10^{-2}$ et pour le chlorure $\left(\dfrac{B\hat{g}}{\dot{x}}\right)^{1/\varphi} = 6{,}5.10^{-3}$.

On a donc tous les éléments pour calculer numériquement $\chi_{//}$ en fonction de ε . La formule (9.4.1) n'est valable que dans la zone critique. La limite de la zone critique est donnée par le critère de Ginzburg : de l'ordre de 1/k où k est un paramètre représentant la portée de l'interaction (k = 1 pour une interaction entre premiers voisins, k = 2 entre seconds voisins, etc...). Ici k = 2. Donc pour $\varepsilon > 5.10^{-1}$ le système n'est certainement plus dans la zone critique et la susceptibilité est décrite par les développements en série à haute température (§ 6.II.1).

Sur les figures (9.2) sont portés les points expérimentaux, la courbe théorique calculée par la formule (9.4.1) et les courbes calculées par les développements en série à hautes températures pour $S = \frac{1}{2}$ et un réseau cubique centré.

L'amplitude A de l'équation (9.4.1) n'est pas une grandeur universelle. Nous avons ajusté ce coefficient de façon que la courbe théorique (9.4.1) coïncide avec la courbe expérimentale. Pour les trois sels, le rapport du A expérimental au A théorique pour un spin $\frac{1}{2}$, un réseau cubique centré, et des interactions entre premiers voisins seulement, est d'environ 0,88. Nous attribuons cet abaissement de l'amplitude à la présence des interactions entre seconds voisins, effet visible sur les développements en série à haute température (fig. 6.2).

Nous remarquons que la pente de la courbe théorique varie très lentement du γ Ising au γ Heisenberg (3 décades en ε). De plus cette courbe est très peu sensible à la valeur de $\hat{g}$: en effet, les courbes calculées pour $\hat{g} = 4.10^{-3}$ et $\hat{g} = 2.10^{-3}$ sont très peu différentes. En particulier la pente locale au voisinage de $\varepsilon = 10^{-2}$ est de 1,305 dans les deux cas. Cette pente est très proche de la valeur expérimentale de l'exposant γ (1,28 - 1,29). Dans l'intervalle $10^{-3} < \varepsilon < 10^{-1}$, on mesure en fait un exposant critique effectif intermédiaire entre celui d'Ising et celui de Heisenberg.

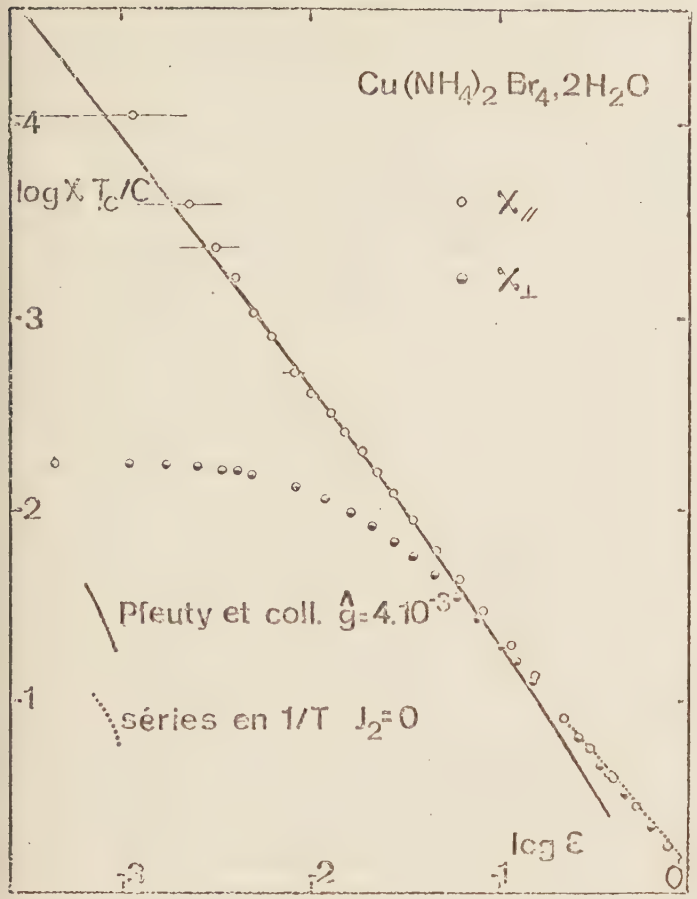
Le régime Heisenberg de la susceptibilité est escamoté par le fait que le comportement du système devient progressivement "classique" pour $\varepsilon > 10^{-1}$. Quand ε croît, la théorie du point critique prévoit que γ augmente et tend vers γ Heisenberg, mais la théorie du champ moléculaire prévoit que γ diminue et tend vers 1. Les deux effets sont antagonistes, et l'exposant effectif garde sa valeur intermédiaire jusqu'à $= 2.10^{-1}$.

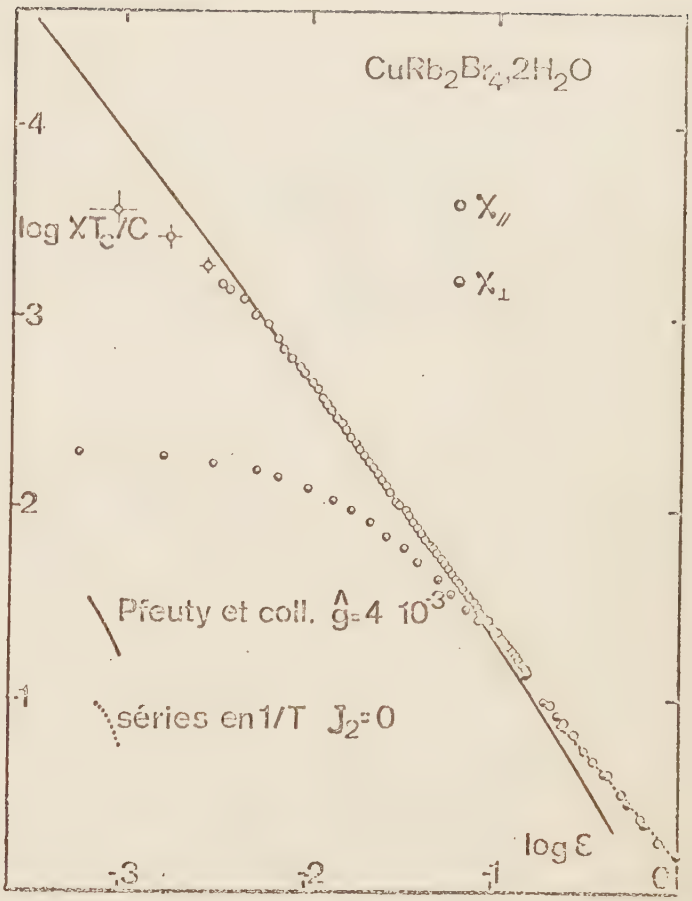
De même, on n'observe pas le comportement Ising de la susceptibilité car la précision des mesures ne permet pas de descendre en-dessous de $\varepsilon = 10^{-3}$.

Au-dessus de $\varepsilon = 3.10^{-1}$ les points expérimentaux rejoignent la courbe déduite des développements en série à haute température . Nous avons porté ici la courbe calculée pour $J_2 = 0$ car c'est le seul développement connu qui contient suffisamment de termes pour être valable jusqu'à $\varepsilon = 3.10^{-1}$.

c) Autres exposants - Retour aux interactions dipolaires

Le cross-over entre modèle de Heisenberg et modèle d'Ising explique donc quantitativement le γ expérimental et qualitativement le α expérimental. Mais il n'en est pas de même pour β et δ. Reconsidérons l'influence des interactions dipolaires : vers $\varepsilon = 10^{-2}$ le comportement des sels est déjà nettement axial ($\gamma_\perp \neq \gamma_{//}$). Or, on sait que les interactions dipolaires modifient profondément le comportement critique d'un système axial (Larkin et Khmel'intskii , 1969 ; Aharony, 1973). Au voisinage immédiat de T_c celui-ci est très semblable à celui du modèle de Landau. Nous sommes donc probablement en présence de deux cross-over





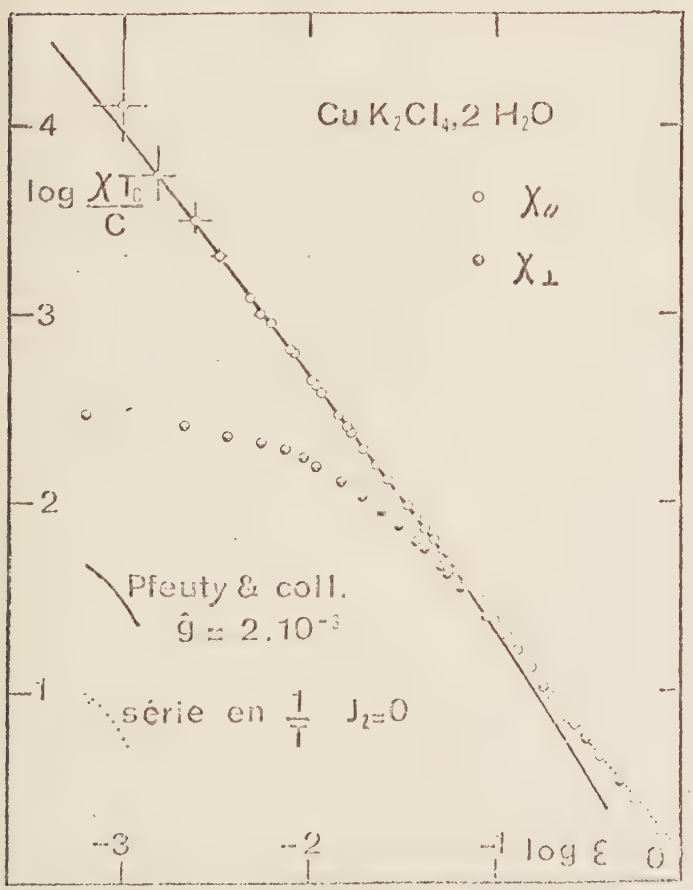


Fig. 9.2 - Mise en évidence du cross-over entre modèle de Heisenberg et modèle d'Ising. Nous avons fait coïncider la courbe théorique de Pfeuty et coll. (1974) et la courbe expérimentale à $\varepsilon = 10^{-2}$.

simultanés, l'un dû à l'anisotropie d'échange, l'autre aux interactions dipolaires. Le résultat est un glissement des exposants critiques à la fois vers ceux du modèle d'Ising et vers ceux du modèle de Landau. Cette hypothèse explique qualitativement la valeur des 4 exposants expérimentaux.

V) Conclusion

Les exposants mesurés étant des exposants effectifs, il n'y a pas de raison qu'ils vérifient les lois d'échelle qui ne sont valables que dans la zone critique la plus restreinte, c'est-à-dire $\xi \ll$ tous les ξ^{*} Il n'est donc pas étonnant que les lois d'échelle ne soient pas tout-à-fait bien vérifiées par nos sels (tableau 9.2) car les exposants ont été mesurés dans la zone des cross-over. En particulier la loi $\alpha = \alpha'$ utilisée par Lederman et Salamon (1974) n'est peut-être pas exacte. L'équation d'état des bromures est identique à celle du modèle de Heisenberg et ne semble donc pas ou peu sensible à l'anisotropie d'échange. Il n'est pas possible de conclure dans ce cas car aucune étude théorique de l'équation d'état de systèmes magnétiques dans la zone de cross-over n'a été faite à ce jour.

Des mesures précises de susceptibilité nous ont permis de mettre en évidence le cross-over entre modèle de Heisenberg et modèle d'Ising dû à l'anisotropie d'échange. C'est la première fois que ce phénomène est observé expérimentalement. Nous avons pu vérifier quantitativement que ce cross-over explique bien la faible valeur du γ mesuré. De plus, nous pensons avoir donné des arguments montrant dans nos sels l'existence d'un deuxième cross-over dû aux interactions dipolaires.

Références

Aharony A. (1973) Phys. Rev. B 8, 3363.

Baker G.A. Jr, Eve J., Rushbrooke G.S. (1970) Phys. Rev. B 2, 706.
Baker G.A. Jr, Hunter D.L. (1973) Phys. Rev. B 7, 3377.

Brezin E., Wallace D.J., Wilson K.G. (1972) Phys. Rev. Lett. 29, 591.

Bruce A.D., Aharony A. (1974) Phys. Rev. B 10, 2078.

Ferer M., Moore M.A., Wortis M. (1971) Phys. Rev. B 4, 3954.

Fisher M.E., Ma S.K., Nickel B.G. (1972) Phys. Rev. Lett. 29, 917.
Fisher M.E., Aharony A. (1973) Phys. Rev. Lett. 30, 559.

Fox P.E., Guttmann A.J. (1970) Phys. Lett. 31 A, 243.

Gaunt D.S., Baker G.A. (1970) Phys. Rev. B 1, 1184.

De Jongh L.J., Miedema A.R. (1974) Advances in Phys. 23, 1.
Larkin A.I., Khmel'instkii D.E. (1969) Sov. Phys. JETP 29, 1123.
Lederman F.L., Salamon M.B. (1974) Phys. Rev. B, 9, 2981.

Miedema A.R., Wielinga R.F., Huiskamp W.J. (1965) Physica 31, 1585.

Milošević S., Stanley H.E. (1972) Phys. Rev. B 6, 986 et 1002.

Pfeuty P., Jasnow D., Fisher M.E. (1974) Phys. Rev. B 10, 2088.

Ritchie D.S., Fisher M.E. (1972) Phys. Rev. B 5, 2668.

Wilson K.G. (1972) Phys. Rev. Lett. 28, 548.

Appendice A

EFFET DU CHAMP CRISTALLIN SUR LE NIVEAU FONDAMENTAL DE L'ION Cu^{2+}

(Abragam et Bleaney, 1970, Chapitre 16)

On suppose que seuls les atomes des halogènes et les molécules d'eau directement liés au cuivre ont une contribution appréciable au potentiel électrique au niveau du cuivre, et que le cristal est parfaitement ionique, c'est-à-dire que chaque halogène porte la charge -e et les molécules d'eau un dipole d. Les axes X Y Z sont choisis tels que Cu - Cl(I) = Z, Cu - Cl(II) = X, Cu - H_2O = Y.

Le potentiel électrique V vérifie l'équation de Laplace $\Delta V = 0$. On peut donc le développer en harmoniques sphériques Y_k^q.

$$(A.1) \quad V(r, \theta, \varphi) = \sum_{\substack{k=0 \\ \text{pair}}}^{\infty} \sum_{q=-k}^{+k} B_k^q \, r^k \, Y_k^q (\theta, \varphi)$$

A cause des symétries de l'entourage du cuivre, on peut écrire V sous la forme :

$$(A.2) \quad V(X, Y, Z) = \sum_{k \text{ pair} = 0}^{\infty} \sum_{q \text{ pair} = -k}^{+k} A_k^q \, P_k^q (X \, Y \, Z)$$

où A_k^q est un coefficient réel, et P_k^q un polynome homogène de degré k proportionnel à $r^k (Y_k^q + Y_k^{q*})$

$$P_2^0 = 3Z^2 - r^2$$
$$P_2^2 = X^2 - Y^2$$

$$P_4^0 = 35 Z^4 - 30 r^2 Z^2 + 3 r^4$$
$$P_4^2 = (7Z^2 - r^2)(X^2 - Y^2)$$
$$P_4^4 = X^4 - 6X^2 Y^2 + Y^4$$

L'ion Cu^{2+} étant petit devant la distance aux autres atomes, on développe V jusqu'au 4ème ordre en r, c'est-à-dire qu'on se limite aux $k \leq 4$.

L'Hamiltonien d'interaction de la configuration $3d^9$ de Cu^{2+} avec le champ cristallin s'écrit :

$$(A.3)\quad \mathcal{H}_{\text{cristallin}} = eV = \sum_{k\ \text{pair}} \sum_{q\ \text{pair}} e\, A_k^q\, P_k^q = \sum_k \sum_q C_k^q\, O_k^q$$

où O_k^q est appelé opérateur équivalent à P_k^q : c'est une fonction des opérateurs de moment orbital.

$$(A.4)\quad C_k^q = e\, A_k^q\, a_k \langle r^k \rangle \qquad \text{avec} \qquad a_2 = +\frac{2}{21} \quad \text{et} \quad a_4 = -\frac{2}{63}$$

$$O_2^0 = 3L_Z^2 - L(L+1) \qquad O_4^0 = 35L_Z^4 - 30L(L+1)L_Z^2 + 25L_Z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2}(L_+^2 + L_-^2) \qquad O_4^2 = \frac{1}{4}\left[(7L_Z^2 - L(L+1) - 5)(L_+^2 + L_-^2) + \text{terme symétrique}\right]$$

$$O_4^4 = \frac{1}{2}(L_+^4 + L_-^4)$$

On note $|m\rangle$ le ket propre commun à L^2 et L_Z tel que $L_Z\,|m\rangle = m\,|m\rangle$

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle)_{XY} \qquad |b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)_{X^2-Y^2}$$

$$|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)_{ZY} \qquad |d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)_{XZ}$$

$$|0\rangle \quad , \quad 3Z^2 - R^2$$

La matrice qui représente $\mathcal{H}_{\text{cristallin}}$ dans la base $|0\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$, $|d\rangle$ s'écrit :

$$(A.5)\quad \mathcal{H}_{\text{cristallin}} =$$

	$\|c\rangle$	$\|d\rangle$	$\|a\rangle$	$\|0\rangle$	$\|b\rangle$
$\|c\rangle$	$-48C_4^\circ - 3C_2^\circ + 3C_2^2 - 12C_4^2$	0	0	0	0
$\|d\rangle$	0	$-48C_4^\circ - 3C_2^\circ - 3C_2^2 + 12C_4^2$	0	0	0
$\|a\rangle$	0	0	$-12C_4^4 + 12C_4^\circ + 6C_2^\circ$	0	0
$\|0\rangle$	0	0	0	$72C_4^\circ - 6C_2^\circ$	$2\sqrt{3}(C_2^2 + 3C_4^2)$
$\|b\rangle$	0	0	0	$2\sqrt{3}(C_2^2 + 3C_4^2)$	$12C_4^4 + 12C_4^\circ + 6C_2^\circ$

Les niveaux d'énergie sont donnés par les valeurs propres de cette matrice. Le vecteur de l'état fondamental est une combinaison linéaire de $|0\rangle$ et $|b\rangle$

$$\cos\varphi\,|b\rangle + \sin\varphi\,|0\rangle$$

Calcul des C_k^q

Le potentiel V au voisinage de l'origine créé par une charge q placée sur l'axe Oz à la distance a de O est égal à $\frac{q}{\sqrt{a^2 - 2aZ + r^2}}$. Si on rajoute une deuxième charge identique, symétrique par rapport à O, le potentiel V développé jusqu'au 4e ordre en r devient :

$$V(q, a, Z) = \frac{q}{a}\left[2 + \frac{1}{a^2}(3Z^2-r^2) + \frac{1}{4a^4}(35\,Z^4 - 30\,r^2\,Z^2 + 3r^4)\right.$$

De même, le potentiel V créé pour deux dipoles $\vec{d}$ et $-\vec{d}$ égaux et opposés, parallèles à l'axe Z placés aux distances c et - c de O sur OZ, est jusqu'au 4e ordre :

$$V'(d, c, Z) = -\frac{d}{c^2}\left[2 + \frac{3}{c^2}(3\,Z^2-r^2) + \frac{5}{4c^4}(35\,Z^4-30\,r^2\,Z^2+3\,r^4)\right.$$

Dans les sels de la famille de $Cu\,K_2\,Cl_4,\,2H_2O$, il y a deux halogènes de charge - e et de moment dipolaire $\pm\, d_{Cl1}$ aux points (0 0 a) et (0 0 -a), 2 halogènes de charges et de moments dipolaires $\pm\, d_{Cl2}$ aux points (b, 0, 0) et (-b, 0, 0), 2 molécules d'eau de moment dipolaire d_{H_2O} aux points (0, c, 0) et (0, -c, 0).

Le potentiel s'écrit donc $V(-c, a, Z) + V'(d_{Cl1}, a, Z) + V(-e, b, X)$

(A.6) $$+ V'(d_{Cl2}, b, X) + V'(d_{H_2O}, c, Y) = V(X,Y,Z)$$

En remarquant que :

$$P_2^0(X) = \frac{3}{2}P_2^2(Z) - \frac{1}{2}P_2^0(Z)$$

$$P_2^0(Y) = -\frac{3}{2}P_2^2(Z) - \frac{1}{2}P_2^0(Z)$$

$$P_4^0(X) = \frac{3}{8}P_4^0(Z) + \frac{35}{8}P_4^4(Z) - \frac{5}{2}P_4^2(Z)$$

$$P_4^0(Y) = \frac{3}{8}P_4^0(Z) + \frac{35}{8}P_4^4(Z) + \frac{5}{2}P_4^2(Z)$$

On met facilement le potentiel (A.6) sous la forme (A.2) avec :

$$A_2^0 = f(-e, d_{Cl_1}, a) - \frac{1}{2} f(-e, d_{Cl_2}, b) - \frac{1}{2} f(0, d_{H_2O}, c)$$

$$A_2^2 = \frac{3}{2} \left[f(-e, d_{Cl_2}, b) - f(0, d_{H_2O}, c) \right]$$

$$A_4^0 = g(-e, d_{Cl_1}, a) + \frac{3}{8} g(-e, d_{Cl_2}, b) + \frac{3}{8} g(0, d_{H_2O}, c)$$

$$A_4^2 = - \frac{5}{2} g(-e, d_{Cl_2}, b) + \frac{5}{2} g(0, d_{H_2O}, c)$$

$$A_4^4 = \frac{35}{8} \left[g(-e, d_{Cl_2}, b) + g(0, d_{H_2O}, c) \right]$$

où $f(q, d, a) = \frac{1}{a^3} \left(q - \frac{3d}{a}\right)$

$g(q, d, a) = \frac{1}{4a^5} \left(q - \frac{5d}{a}\right)$

Ayant calculé A_k^q on calcule C_k^q par la formule (A.4).
Les valeurs numériques utilisées sont les suivantes :

$a = 2,895$ Å $b = 2,285$ Å $C = 2,10$ Å (Chidambaram et coll., 1970)

$e = 4,803;10^{-10}$ ues

$a_2 = - \frac{2}{21}$ $a_4 = \frac{2}{63}$ $\langle r^2 \rangle = 1,028.10^{-16}$ cm^2

$\langle r^4 \rangle = 7,5.10^{-32}$ cm^4 (Abragam et Bleaney, 1970).

- Dans le modèle des charges ponctuelles, les dipoles portés par les chlores sont nuls et le dipole permanent de la molécule d'eau est :
$d_{H_2O} = 1.87. \ 10^{-18}$ esu.

- Si on veut raffiner les calculs, il faut tenir compte des dipoles induits par le champ électrique dû aux autres atomes. Ces dipoles induits sur les chlores Cl_1 et Cl_2 ont été calculés sur ordinateur par une méthode self-consistante.

Les résultats sont portés dans le tableau . Le niveau fondamental a été pris comme origine de l'énergie.

modèle	$d_{Cl(I)}$ (10^{-18} cgs)	$d_{Cl(II)}$ (10^{-18} cgs)	d_{H_2O} (10^{-18} cgs)	niveaux d'énergie (cm^{-1})	φ (degré)	g
charges ponctuelles	0	0	1,87	6500 9000 9530 12350	-9,0	g_X=2,05 g_Y=2,16 g_Z=2,40
dipoles induits	-0,145	2,40	3,95	11960 16920 19720 20130	0,7	g_X=2,06 g_Y=2,05 g_Z=2,22

Le spectre calculé le plus proche du spectre expérimental (fig. 4.1) est celui du modèle des charges ponctuelles, mais l'angle φ intervenant dans le vecteur de l'état fondamental est négatif. Il en résulte que g_X est plus petit que g_Y, ce qui est contraire à l'expérience.

De toutes façons, le calcul précédent ne peut être que qualitatif, car on s'aperçoit qu'en faisant varier légèrement certains paramètres comme c qui est mal connu, ou les valeurs des dipoles induits, certains coefficients C_k^q varient énormément, en particulier C_2^2 et C_4^2 qui, justement, déterminent le signe de φ .

Les résultats importants à retenir sont :

- Les trois niveaux supérieurs sont assez proches les uns des autres ; leurs fonctions d'onde sont proportionnelles à XY, YZ et ZX.

- L'angle φ est petit en valeur absolue, ce qui signifie que la composante principale de la fonction d'onde du fondamental est proportionnelle à $X^2 - Y^2$.

- Les niveaux sont disposés comme le montre la figure.

$\|c\rangle$	YZ	E_X
$\|a\rangle$	XY	E_Z
$\|d\rangle$	ZX	E_Y
$\cos\varphi \|0\rangle - \sin\varphi \|b\rangle$	$3Z^2 - r^2$	
$\cos\varphi \|b\rangle + \sin\varphi \|0\rangle$	$X^2 - Y^2$	0

Références

Abragam A., Bleaney B. (1970) Electron paramagnetic resonance of transition ions, Clarendon Press, Oxford.

Chidambaram R., Navarro Q.O., Garcia A., etc... (1970) Acta Cryst. B 26, 827.

Appendice B

CALCUL DES FREQUENCES DE RESONANCES DANS LE CAS OU H EST PARALLELE A L'UN DES AXES DU GRADIENT DE CHAMP ELECTRIQUE

Les axes x y z sont choisis de sorte que le tenseur de gradient de champ électrique au site du noyau $\left\| \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right\|$ soit diagonal. Rappelons que sa trace est nulle :

$$Tr \left\| \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right\| = \Delta V = 0.$$

On appele z l'axe parallèle à H, champ magnétique appliqué au noyau.

On pose $eq = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ $\qquad \eta = \frac{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}}$ et $\frac{e^2 q Q}{12} = A$

e est la charge du proton, eQ le moment quadrupolaire du noyau.

Les axes x y z peuvent être rebaptisés X Y Z suivant la notation habituelle de façon que $|V_{ZZ}| \geqslant |V_{YY}| \geqslant |V_{XX}|$

où $V_{YY} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ ... $V_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$ $\qquad V_{XX} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$

On a alors la correspondance suivant les valeurs de η

η	x	y	z
$[0,1]$	X	Y	Z
$[-1,0]$	Y	X	Z
$[1,3]$	X	Z	Y
$[3,\infty]$	Y	Z	X
$[-3,-1]$	Z	X	Y
$[-\infty,-3]$	Z	Y	X

Posons $A_Z = \frac{eQV_{ZZ}}{12}$ $\quad A_Y = \frac{eQV_{YY}}{12}$ $\quad A_X = \frac{eQV_{XX}}{12}$

$$\eta_Z = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \qquad \eta_Y = \frac{V_{ZZ} - V_{XX}}{V_{YY}} \qquad \eta_X = \frac{V_{YY} - V_{ZZ}}{V_{XX}}$$

Vu le choix des axes X Y Z, η_Z est toujours compris entre 0 et 1.

Il est facile de vérifier que :

$$A_X = -A_Z \frac{1 - \eta_Z}{2} \qquad \eta_X = \frac{3 + \eta_Z}{1 - \eta_Z}$$

$$A_Y = -A_Z \frac{1 + \eta_Z}{2} \qquad \eta_Y = -\frac{3 - \eta_Z}{1 + \eta_Z}$$

Résolution de l'Hamiltonien dans le cas du spin 3/2

Les axes choisis sont les axes x, y, z précédemment définis. Le noyau porte un spin $\vec{I}$: I = 3/2. L'Hamiltonien comprend deux termes, le premier représentant l'interaction du spin avec le champ magnétique $\vec{H}$, l'autre l'interaction avec le gradient du champ électrique.

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \vec{H}.\vec{I}_Z + A\left[3I_Z^2 - \vec{I}^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\right]$$

γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

On prend comme états de base de l'espace des états du spin, les états propres communs à $\vec{I}^2$ et I_Z notés $|m\rangle$

$$I_Z |m\rangle = m|m\rangle \qquad \vec{I}^2 |m\rangle = \frac{15}{4}|m\rangle$$

Pour un spin $\frac{3}{2}$ l'espace des états est à 4 dimensions et les états de base sont $|-\frac{3}{2}\rangle$, $|-\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle$. La matrice qui représente $\mathcal{H}$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = \begin{array}{c} \\ |\frac{3}{2}\rangle \\ |\frac{1}{2}\rangle \\ |-\frac{1}{2}\rangle \\ |-\frac{3}{2}\rangle \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |-\frac{1}{2}\rangle & & & \end{array} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\gamma\hbar H - 3A & A\eta\sqrt{3} & 0 & 0 \\ A\eta\sqrt{3} & -\frac{3}{2}\gamma\hbar H + 3A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\gamma\hbar H - 3A & A\eta\sqrt{3} \\ 0 & 0 & A\eta\sqrt{3} & \frac{3}{2}\gamma\hbar H + 3A \end{pmatrix} \end{array}$$

Les sous espaces $\left\{|-\frac{1}{2}\rangle , |\frac{3}{2}\rangle\right\}$ et $\left\{|\frac{1}{2}\rangle , |-\frac{3}{2}\rangle\right\}$ sont stables par $\mathcal{H}$: la diagonalisation se ramène à celle de matrices 2 x 2.

Sous espace $\{|-\frac{1}{2}\rangle , |\frac{3}{2}\rangle\}$

Les valeurs propres et vecteurs propres sont :

$$* \quad E_1 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar H + \sqrt{R} \qquad |V_1\rangle = \frac{A\eta\sqrt{3}}{D_1}|-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{R}+3A-\gamma\hbar H}{D_1}|\frac{3}{2}\rangle$$

avec $R = (\gamma\hbar H - 3A)^2 + 3A^2\eta^2$ et $D_1^2 = 2R + 2\sqrt{R}(3A - \gamma\hbar H)$

$$* \quad E_2 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar H - \sqrt{R} \qquad |V_2\rangle = \frac{A\eta\sqrt{3}}{D_2}|-\frac{1}{2}\rangle + \frac{-\sqrt{R}+3A-\gamma\hbar H}{D_2}|\frac{3}{2}\rangle$$

avec $D_2^2 = 2R - 2\sqrt{R}(3A - \gamma\hbar H)$

Sous espace $\{|\frac{1}{2}\rangle , |-\frac{3}{2}\rangle\}$

On pose $R' = (\gamma\hbar H + 3A)^2 + 3A^2\eta^2$ $\quad D'^2_1 = 2R' - 2\sqrt{R'}(3A + \gamma\hbar H)$

$D'^2_2 = 2R' - 2\sqrt{R'}(3A + \gamma\hbar H)$

$$* \quad E'_1 = +\frac{1}{2}\gamma\hbar H + \sqrt{R'} \qquad |V'_1\rangle = \frac{A\eta\sqrt{3}}{D'_1}|\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{R'}+3A+\gamma\hbar H}{D'_1}|-\frac{3}{2}\rangle$$

$$E'_2 = +\frac{1}{2}\gamma\hbar H - \sqrt{R'} \qquad |V'_2\rangle = \frac{A\eta\sqrt{3}}{D'_2}|\frac{1}{2}\rangle + \frac{3A+\hbar H-\sqrt{R'}}{D'_2}|-\frac{3}{2}\rangle$$

Frequences possibles $\quad \nu = \frac{1}{h}|\Delta E|$

raies	ΔE	ν	
α	$E_1 - E_2$	$\frac{1}{h}2\sqrt{R}$	Interdites si le champ radio-fréquence est perpendiculaire à H
α'	$E'_1 - E'_2$	$\frac{2}{h}\sqrt{R'}$	
β	$E_1 - E'_2$	$\frac{1}{h}(\sqrt{R}+\sqrt{R'}) - \frac{\gamma}{2\pi}H$	Interdites si le champ radio-fréquence est parallèle à H
β'	$E'_1 - E_2$	$\frac{1}{h}(\sqrt{R}+\sqrt{R'}) + \frac{\gamma}{2\pi}H$	
γ	$E'_2 - E_2$	$\left\lvert\frac{1}{h}(\sqrt{R'}-\sqrt{R}) - \frac{\gamma}{2\pi}H\right\rvert$	
γ'	$E'_1 - E_1$	$\frac{1}{h}(\sqrt{R'}-\sqrt{R}) + \frac{\gamma}{2\pi}H$	

Les fréquences possibles sont liées par les relations :

$$\beta' - \beta = \frac{2\gamma}{2\pi} H$$

$$\gamma' + \gamma = 2\,\frac{\gamma}{2\pi} H$$

$$\beta + \gamma' = \alpha'$$

$$\beta + \beta' = \alpha + \alpha'$$

dans le cas $|\eta| > 3$
ou dans le cas $|\eta| < 3$ et $\gamma\hbar H > 2A\sqrt{9-\eta^2}$

Voir Fig. (7.1).

Cas limites

* H = 0 : résonance quadrupolaire pure

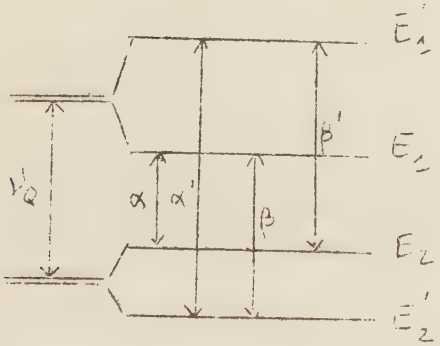
On n'observe plus qu'une seule raie de fréquence ν_Q : fréquence quadrupolaire pure $\alpha = \alpha' = \beta = \beta' = \nu_Q = \frac{6A}{h}\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}$

$$\gamma = \gamma' = 0$$

* H est petit de sorte que $\gamma\hbar H \ll A$

Au premier ordre de H on a :

$R \simeq 9A^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right) - 6A\gamma\hbar H$ $\qquad$ $R' \quad 9A^2\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right) + 6A\gamma\hbar H$



$$\alpha \simeq \nu_Q - 2\,\frac{\frac{\gamma}{2\pi}H}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}}$$

$$\alpha' \simeq \nu_Q + 2\,\frac{\frac{\gamma}{2\pi}H}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}}$$

$$\beta \simeq \nu_Q - \frac{\gamma}{2\pi} H$$

$$\beta' \simeq \nu_Q + \frac{\gamma}{2\pi} H$$

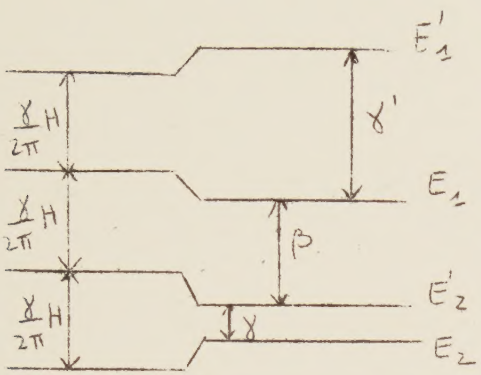
$$\gamma \simeq \frac{\gamma}{2\pi} H \cdot \left| 1 - \frac{2}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}} \right|$$

$$\gamma' \simeq \frac{\gamma}{2\pi} H \cdot \left(1 + \frac{2}{\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}} \right)$$

* H est grand de sorte que $\gamma\hbar H \gg A$: au premier ordre en A on a

$R \simeq (\gamma \hbar H)^2 - 6A.\gamma \hbar H$

$R' \simeq (\gamma \hbar H)^2 + 6A\gamma \hbar H$



$\alpha \simeq \frac{2\gamma H}{2\pi} - \frac{6A}{h}$

$\alpha' \simeq \frac{2\gamma H}{2\pi} + \frac{6A}{h}$

$\beta \simeq \frac{\gamma H}{2\pi}$

$\beta' \simeq \frac{3\gamma H}{2\pi}$

$\gamma \simeq \frac{\gamma H}{2\pi} - \frac{6A}{h}$

$\gamma' \simeq \frac{\gamma}{2\pi} H + \frac{6A}{h}$

Les seules raies intenses sont β et γ et γ'